Dekohärenz in dipolar gekoppelten Spinsystemen

Diplomarbeit im Fach Physik
vorgelegt von

Marko Lovrić

Fachbereich Physik
Universität Dortmund

April 2005

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **5**

2 Theorie **6**

2.1 Grundlagen der Kernspinresonanz 6
2.2 Dichtematrixformalismus 7
2.2.1 Zeitliche Entwicklung des Dichteoperators 8
2.2.2 Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht 9
2.3 Rotierendes Koordinatensystem und freier Induktionszerfall 11
2.4 Spin-Hamiltonoperatoren 13
2.4.1 Zeeman-Wechselwirkung im inhomogenen Magnetfeld und chemische Verschiebung 13
2.4.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung 15
2.5 Zeitliche Entwicklung unter Einfluss eines effektiven Hamiltonoperators 16
2.6 Experimentelle Techniken 18
2.6.1 Heteronukleare Entkopplung 18
2.6.2 Heteronukleare Polarisationsübertragung 20
2.7 Anregung und Detektion von Multispin-/Multiquanten-Kohärenzen 23
2.7.1 Anregung von Multispin-/Multiquanten-Kohärenzen 23
2.7.2 Detektion von Multiquanten-Kohärenzen 25
2.8 Dekohärenz 28

3 Charakterisierung des NMR-Spektrometers **29**

3.1 Aufbau des Spektrometers 29
3.1.1 Die Senderkanäle 30
3.1.2 Die Synthesizer und deren Synchronisation 34
3.1.3 Der Wortgenerator und seine Steuerfunktionen 34
3.1.4 Duplexer 35
3.1.5 High Power Filter 36
3.1.6 Die Empfangskanäle 36
3.2 Statischer Doppelresonanzprobenkopf 39
3.2.1 Probenschwingkreise 39
3.2.2 Probenkopfaufbau 45

3.2.3 Detaillösungen im Probenkopfaufbau 46
3.3 Vorbereitung des Spektrometers für Multipuls-Experimente 54
3.3.1 Einstellung der Pulslänge 55
3.3.2 Minimierung (asymmetrischer) Phasentransienten 57
3.3.3 Abschließende Tests 60

4 Messungen zur Dekohärenz 62
4.1 Charakterisierung der Probensubstanzen 62
4.1.1 Adamantan 63
4.1.2 Glyzin 63
4.2 Homonukleare Experimente 67
4.2.1 Anpassung und Effizienz der Pumpsequenz 69
4.2.2 Multiquanten-Spektren und Anzahl der korrelierten Spins 70
4.2.3 Skalierungsverhalten der mittleren Dekohärenzraten 73
4.3 Heteronukleare Experimente 76
4.3.1 Abstimmung des Polarisationsübertrags und der heteronuklearen Entkopplung 78
4.3.2 Anpassung und Effizienz der heteronuklearen Basispumpsequenz 81
4.3.3 Anzahl der korrelierten Spins 84
4.3.4 Skalierungsverhalten der Dekohärenzraten bei vollständiger heteronuklearer Entkopplung 87
4.3.5 Skalierungsverhalten der mittleren Dekohärenzraten bei variabler heteronuklearer Kopplung 89

5 Zusammenfassung und Ausblick 94

Literaturverzeichnis 95

A Anhang 99
A.1 Tabellen zum 300 MHz-Spektrometer 99
A.2 Bauteile des statischen Doppelresonanzprobenkopfs 103

1 Einleitung

Die Quanteninformationsverarbeitung birgt ein großes Potential zur Lösung von einigen Problemen, die auf einem klassischen Computer nicht effizient gelöst werden können. Ein physikalisches System, mit dem ein Quanten-Computer realisiert wird, muss fünf wesentliche Vorraussetzungen [DiV00] erfüllen, von denen eine die Dekohärenz betrifft. Die Dekohärenz beschreibt den Zerfall der im Quanten-Register gespeicherten Information. Um Berechnungen durchführen zu können, muss die Dekohärenzzeit wesentlich länger sein als die Zeitdauer vieler Quanten-Gatter-Operationen.
Die bis jetzt erfolgreichste experimentelle Realisierung ist die Implementation eines 7-Quanten-Bit Quanten-Computers auf Basis eines Flüssigkeits-Kernresonanz-Spektrometers, mit dem die Zahl 15, unter Verwendung des Shor-Algorhythmus, faktorisiert wurde [VSB$^+$01]. Damit mit einem Quanten-Computer sinnvolle Probleme gelöst werden können, benötigt er ein aus einigen hundert bis tausend Quanten-Bits bestehendes Quanten-Register. Um das Verhalten der Dekohärenz in Quanter-Registern zu untersuchen müssen nicht alle Voraussetzungen für die Implementierung eines Quanten-Computers erfüllt sein. Vielmehr kann das Dekohärenzverhalten von hunderten dipolar gekoppleten Kernspins in Festkörpern mit Hilfe der Kernspinresonanz untersucht werden [KS04].
Ein anderer Aspekt von dem das Verhalten der Dekohärenz wesentlich abhängt, ist die Kopplung des betrachteten Systems an seine Umgebung. Ist die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung groß, so sind die Dekohärenzzeiten kurz. Hier stellt sich die Frage, wie sich die Dekohärenz von verschieden großen Quanten-Registern, bei Änderung der Kopplung des Systems an die Umgebung verhält.
Die potentiellen Möglichkeiten von Quanten-Computern stellen die Motivation dieser Arbeit dar, wobei speziell die Untersuchung des Verhaltens der Dekohärenz in Kernspinsystemen im Mittelpunkt steht. Im Folgenden werden einige theoretischen Grundlagen und experimentelle Konzepte erörtert, die zum Verständnis der durchgeführten Kernspinresonanz-Experimente beitragen. Weiter wird der Aufbau des genutzten Spektrometers und des statischen Doppelresonanzprobenkopfs beschrieben. Anschließend wird auf die durchgeführten Experimente zur Untersuchung der Dekohärenz eingegangen. Hier wurde das Skalierungsverhalten der Dekohärenz in Abhängigkeit der Größe der Spincluster eines homonuklearen Spinsystems untersucht. Der zweite Teil der Experimente widmet sich dem Verhalten der Dekohärenz in einem heteronuklearen Spinsystem. In diesem dient eine Spinspezies als Umgebung, die andere als System. Das Dekohärenzverhalten wird hier zusätzlich in Abhängigkeit der experimentell skalierbaren Wechselwirkung der beiden Kernspinarten untersucht. Am Ende wird ein Ausblick über folgende Messungen und experimentelle Weiterentwicklungen gegeben.

2 Theorie

2.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Die in der magnetischen Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance, NMR*) direkt untersuchbaren Atomkerne haben einen Eigendrehimpuls bzw. Spin **I** mit einer Kernspinquantenzahl $I > 0$, wobei I ein Vielfaches von $1/2$ beträgt. Dem Spin **I** ist über das gyromagnetische Verhältnis γ, welches von der Kernsorte abhängt, das magnetische Dipolmoment μ des Atomkerns zuzuordnen.

$$\mu = \gamma\hbar\mathbf{I} \tag{2.1}$$

Befindet sich der einheitenlose Spin **I** in einem (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) parallel zur z-Richtung orientiertem Magnetfeld B_z, kann die Wechselwirkung, zwischen ihm und dem Magnetfeld, durch den Zeeman-Hamiltonoperator

$$H_z = -\gamma\hbar I_z B_z \tag{2.2}$$

beschrieben werden. Die Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$H_z\psi = E\psi \tag{2.3}$$

liefert dafür $2I + 1$ Energieeigenwerte

$$E = -\gamma m\hbar B_z, \tag{2.4}$$

wobei die magnetische Quantenzahl die Werte $m = -I, -(I-1), ..., I$ annehmen kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Kernspins mit $I = 1/2$ ergibt sich die in Abbildung 2.1 skizzierte Energieaufspaltung im statischen Magnetfeld $B_z = B_0$. Übergänge zwischen diesen Niveaus erfolgen durch Absorption oder Emission eines Photons. In der Kernspinresonanz werden solche Übergänge durch Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes der Resonanzfrequenz $\nu_{rf} = \omega_{rf}/2\pi$ angeregt.

$$\hbar\omega_{rf} = \Delta E \tag{2.5}$$

Das von der Sender-Spule, die auch zur Detektion genutzt wird, erzeugte magnetische Wechselfeld ist dabei entlang der x-Richtung und damit senkrecht zum äußeren Magnetfeld $B_z = B_0$ ausgerichtet. Die Messgröße der Kernspinresonanz ist die transversale makroskopische Magnetisierung.

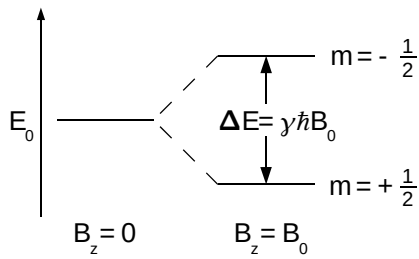


Abb. 2.1: *Energieaufspaltung eines $I = \frac{1}{2}$ Kernspins aufgrund des Zeeman-Effekts im statischen Magnetfeld B_z. Dargestellt ist der Fall für $\gamma > 0$.*

2.2 Dichtematrixformalismus

Die zeitliche Entwicklung einzelner Spins kann über die Bewegung klassischer Magnetisierungsvektoren beschrieben werden. Betrachtet man jedoch gekoppelte Spins, verwendet man, speziell im Hinblick auf gemischte Zustände, die quantenmechanische Beschreibung über den Dichteoperator ρ.
Reine Zustände lassen sich über eine Zustandsfunktion

$$\left|\psi\left(t\right)\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i\left(t\right)\left|i\right\rangle \tag{2.6}$$

mit dem vollständigen Orthonormal-System $\{|i\rangle\}$ $(i = 1, ..., n)$ und den Entwicklungskoeffizienten c_i beschreiben. Der dazugehörige Dichteoperator ist durch

$$\rho\left(t\right) = \left|\psi\left(t\right)\right\rangle\left\langle\psi\left(t\right)\right| = \sum_i \sum_j c_i c_j^* \left|i\right\rangle\left\langle j\right| \tag{2.7}$$

definiert. In der Kernspinresonanz werden die Eigenschaften von Systemen bestehend aus den Kernspins vieler gleichartiger Atome bzw. Moleküle untersucht. Es ist unmöglich eine einzige Zustandsfunktion $\left|\psi\left(t\right)\right\rangle$ anzugeben, die ein solches System vollständig beschreibt. Als Ausweg teilt man das Gesamtsystem in ein Ensemble von Systemen auf, die sich mit der normierten Wahrscheinlichkeit p^k in einem der möglichen reinen Zustände $\left|\psi^k\left(t\right)\right\rangle$ befinden und beschreibt es somit über einen gemischten Zustand. Für den Dichteoperator eines gemischten Zustands folgt dementsprechend

$$\rho\left(t\right) = \sum_k p^k \left|\psi^k\left(t\right)\right\rangle\left\langle\psi^k\left(t\right)\right| = \sum_k p^k \sum_i \sum_j c_i^k c_j^{k*} \left|i\right\rangle\left\langle j\right| = \sum_i \sum_j \overline{c_i c_j^*} \left|i\right\rangle\left\langle j\right|, \tag{2.8}$$

wobei im letzten Schritt über das Ensemble gemittelt wurde, was durch den Überstrich gekennzeichnet wird. Die Elemente p_{nm} der korrespondierenden Dichtematrix entsprechen den

Produkten der (gemittelten) Entwicklungskoeffizienten. Die Diagonalelemente

$$p_{nn} = \overline{|c_n|^2} \tag{2.9}$$

werden Populationen genannt, da sie die (statistisch gemittelte) Wahrscheinlichkeit dafür angeben, das System im Eigenzustand $|n\rangle$[1] vorzufinden. Nichtdiagonalelemente zeigen kohärente Superpositionen der Eigenzustände

$$c_n(t)|n\rangle + c_m(t)|m\rangle \tag{2.10}$$

an, was eine korrelierte Zeit- und Phasenabhängigkeit verschiedener Teile des Ensembles im Bezug auf $|n\rangle\, und\, |m\rangle$ bedeutet. Aus diesem Grund werden die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix

$$p_{nm} = \overline{c_n c_m^*} \tag{2.11}$$

auch Kohärenzen genannt. Im Allgemeinen zeigen die Matrixelemente p_{nm} Kohärenzen der Ordnung $M = m_n - m_m$ an. Sind die Zustände $|n\rangle\, und\, |m\rangle$ über einen erlaubten magnetischen Dipolübergang mit $M = \pm 1$ verbunden, führt dies zu einer beobachtbaren transversalen Magnetisierung. Alle anderen Kohärenzen sind nicht direkt detektierbar (s. Kapitel 2.7.2).
Der Erwartungswert einer Observablen A kann mit Hilfe des Dichteoperators über Spurbildung erhalten werden, was aufgrund der Definition (2.8) des Dichteoperators $\rho(t)$ den Vorteil beinhaltet, automatisch über das Ensemble zu mitteln.

$$\langle A \rangle = Sp(A\rho(t)) \tag{2.12}$$

2.2.1 Zeitliche Entwicklung des Dichteoperators

Aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung lässt sich die Liouville- von Neumann-Gleichung ableiten [Sch98].

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho(t)] \tag{2.13}$$

Diese beschreibt die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators $\rho(t)$. Ihre formale Lösung kann als

$$\rho(t) = U(t)\,\rho(0)\,U^{-1}(t) \tag{2.14}$$

geschrieben werden. Dabei stellt $U(t)$ den Propagator des Systems dar. Ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig, folgt für den Propagator:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \tag{2.15}$$

Allgemeiner kann der Propagator $U(t)$ über

$$U(t) = Te^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t H(t')dt'} \tag{2.16}$$

[1] $|n\rangle\, und\, |m\rangle$ sollen Elemente der Basis der Zustandsfunktion (2.6) sein.

beschrieben werden. Der Dysonsche Zeitordnungsoperator T sorgt, bei der Reihenentwicklung des Integrals, für die richtige Zeitordnung.
Bis jetzt wird durch den Dichteoperator $\rho(t)$ das ganze quantenmechanische System beschrieben. Die Basisfunktionen des gesamten Hilbertraumes hängen von allen Raum- und Spinfreiheitsgraden, aller Atomkerne und Elektronen, ab, aus denen das System zusammengesetzt ist. In der Kernspinresonanz interessiert man sich im Wesentlichen für Erwartungswerte von Operatoren $\langle O \rangle$, die nur von den Spinfreiheitsgraden ($|s\rangle$) abhängen. Die übrigen Freiheitsgrade ($|r\rangle$) werden üblicherweise unter der Bezeichnung Gitter zusammengefasst. Mit der Definition eines reduzierten Dichteoperators $\varrho(t)$ durch partielle Spurbildung über alle Gitterfreiheitsgrade

$$\varrho(t) := Sp_r(\rho(t)) = \sum_r \langle r|\, \rho(t) \,|\, r\rangle\,, \tag{2.17}$$

erhält man den gesuchten Erwartungswert, analog zu (2.12), durch Spurbildung über die Spinfreiheitsgrade mit Hilfe des reduzierten Dichteoperators ϱ.

$$\langle O \rangle(t) = Sp_s(O\varrho(t)) \tag{2.18}$$

Die zeitliche Entwicklung des reduzierten Dichteoperators wird über die sogenannte quantenmechanische Master-Gleichung [EBW87] beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[H^s(t), \varrho(t)\right] - \hat{\Gamma}\left\{\varrho(t) - \varrho_0\right\}. \tag{2.19}$$

In dieser taucht der Spin-Hamiltonoperator H^s auf, der ebenfalls durch partielle Spurbildung über die Gitterfreiheitsgrade aus H gewonnen wird. H^s wirkt nur noch auf Spinfreiheitsgrade, in Kapitel 2.4 werden einige Teile des Spin-Hamiltonoperators beschrieben. Der Relaxations-Superoperator $\hat{\Gamma}$ beschreibt die dissipative Wechselwirkung zwischen Gitter und Spinsystem, die den reduzierten Dichteoperator zurück in den Gleichgewichtszustand ϱ_0 treibt. Aufgrund der Schwierigkeit, die Master-Gleichung vollständig zu lösen, wird häufig nur ihr erster Teil (der der Liouville- von Neuman-Gleichung (2.13) mit H^s entspricht) verwendet, um die Antwort des Spinsystems auf z.B. eine Pulsfolge zu berechnen. Erst bei der Beschreibung des anschließend folgenden freien Induktionszerfalls wird der Einfluss der Relaxation wieder berücksichtigt.

2.2.2 Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht

Viele Experimente der Kernspinresonanz starten aus dem thermischen Gleichgewicht. Die Gleichgewichts- oder Sättigungsmagnetisierung $\overline{M_0}$ kann über Spurbildung nach

$$\overline{M_0} = NSp(\rho_0\mu) \tag{2.20}$$

aus dem magnetischen Moment μ (Spindichte N) mit der Dichtematrix des thermischen Gleichgewichts ρ_0 gewonnen werden. Bei Annahme gleichartiger nicht wechselwirkender Spins ist die

Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht diagonal [Sli89] und die Populationen ergeben sich nach der Boltzmann-Verteilung in der Eigenbasis des Hamiltonoperators H zu

$$\rho_{nn} = \frac{e^{\frac{-E_n}{kT}}}{\sum_i e^{\frac{-E_i}{kT}}}, \tag{2.21}$$

wobei E_i die Eigenwerte von H, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante darstellt. Da auch

$$\rho_{nn} = \langle n| \rho_0 |n\rangle \tag{2.22}$$

gilt, folgt über Vergleich die Dichtematrix im thermischen Gleichgewicht zu:

$$\rho_0 = \frac{e^{\frac{-H}{kT}}}{Sp\left(e^{\frac{-H}{kT}}\right)}. \tag{2.23}$$

Diese lässt sich, da in der Kernspinresonanz für $T > 1K$ die Hochtemperaturnäherung

$$\frac{E_n}{kT} = \frac{h\nu}{kT} \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \ll 1 \tag{2.24}$$

erfüllt ist[2], in guter Näherung durch die Entwicklung bis zum linearen Glied in $\frac{-H}{kT}$ beschreiben. Für die verwendeten homogenen Magnetfelder B_0 ist der Zeeman-Teil des Hamiltonoperators dominant, so dass mit $H = H_z = -\gamma\hbar I_z B_0$

$$\rho_0 \approx \frac{1 + \frac{\gamma\hbar I_z B_0}{kT}}{Sp\left(1 + \frac{\gamma\hbar I_z B_0}{kT}\right)} \tag{2.25}$$

geschrieben werden kann. Für die Gleichgewichtsmagnetisierung folgt mit (2.20)

$$\overline{M_{0z}} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3kT} = \frac{CB_0}{T}, \qquad \overline{M_{0x}} = 0 = \overline{M_{0y}}, \tag{2.26}$$

was dem Curie-Gesetz [AM76] entspricht.
Um qualitative Rechnungen zu vereinfachen werden häufig die Teile von ρ_0, welche die zeitliche Entwicklung nicht beeinflussen, auf Kosten der Normierung weggelassen, so dass ein „reduzierter“ Dichteoperator ρ_k verwendet wird.

$$\rho_0 = a + b\rho_k, \qquad \rho_k = I_z, \qquad Sp\,(\rho_k) = 0, \qquad a, b \text{ aus Verleich mit (2.25)} \tag{2.27}$$

[2] $T = 1\ K$, $\nu = 300\ MHz$

2.3 Rotierendes Koordinatensystem und freier Induktionszerfall

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, werden Radiofrequenz-Pulse (RF-Pulse), deren Wechselfeld parallel zur x-Achse des Laborsystems ist, benutzt, um Übergänge zwischen den Kernspinniveaus zu induzieren. Das RF-Feld der dafür benutzten Spule, die auch zur Detektion genutzt wird, kann im Laborsystem durch

$$\vec{B}_{rf}(t) = 2B_1 \cos(\omega_{rf} t + \phi)\vec{e}_x \tag{2.28}$$

beschrieben werden, wobei die Amplitude $2B_1$ beträgt und ϕ die Phase der Anregung ist. Der zugehörige RF-Hamiltonoperator folgt daraus zu

$$H_{rf}(t) = -\hbar \underbrace{\gamma B_1}_{\omega_1} 2\cos(\omega_{rf} t + \phi) I_x. \tag{2.29}$$

Um die Rechnungen stark zu vereinfachen, geht man in ein mit $\omega = \omega_{rf}$ rotierendes Koordinatensystem über. Die Schrödinger- wie auch die Liouville- von Neumann-Gleichung bleiben forminvariant bei dieser Transformation. Für die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators im rotierenden Koordinatensystem folgt dann:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_r(t) = \frac{-i}{\hbar}[H_r, \rho_r(t)], \tag{2.30}$$

$$\rho_r = R\rho R^{-1} = e^{-i\omega t I_z}\rho e^{i\omega t I_z}, \tag{2.31}$$

$$H_r = RHR^{-1} + \hbar\omega I_z. \tag{2.32}$$

Wenn für $H = H_z + H_{rf}$ angenommen wird, folgt $H_r = H_z^r + H_{rf}^r + \hbar\omega I_z$.

$$H_z^r = -\hbar\omega_0 I_z = H_z \tag{2.33}$$

Der Zeeman-Hamiltonoperator bleibt also unverändert[3]. Für H_{rf} erhält man

$$\begin{aligned} H_{rf}^r(t) &= -\hbar\omega_1\Big(I_x(\cos[(\omega_{rf}-\omega)t+\phi] + \cos[(\omega_{rf}+\omega)t+\phi]) \\ &\quad + I_y(\sin[(\omega_{rf}-\omega)t+\phi] + \sin[(\omega_{rf}+\omega)t+\phi])\Big), \end{aligned} \tag{2.34}$$

$$H_{rf}^r(t) \simeq -\hbar\omega_1\Big(I_x\cos[(\omega_{rf}-\omega)t+\phi] + I_y\sin[(\omega_{rf}-\omega)t+\phi]\Big), \tag{2.35}$$

wobei im zweiten Schritt Terme mit $\omega_{rf}+\omega$ vernachlässigt wurden. Rotiert das Koordinatensystem mit der Anregungsfrequenz der RF-Pulse $\omega = \omega_{rf}$ wird H_{rf}^r zeitunabhängig:

$$H_{rf}^r = -\hbar\omega_1(I_x\cos\phi + I_y\sin\phi). \tag{2.36}$$

[3]Die Transformation mit $R := e^{-i\omega t I_z}$ stellt eine Rotation um die z-Achse dar.

Der dann resultierende Hamiltonoperator

$$H_r = -\hbar\left(\omega_0 - \omega_{rf}\right) I_z - \hbar\omega_1 \left(I_x \cos\phi + I_y \sin\phi\right) \tag{2.37}$$

verursacht nach (2.14) und (2.15) eine Rotation des Anfangsdichteoperators $\rho(0)$ um die durch H_r gegebene Achse im rotierenden Koordinatensystem. Dies entspricht einer Präzession der Magnetisierung um ein entsprechendes effektives Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem:

$$\vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} B_1 \cos\phi \\ B_1 \sin\phi \\ B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma} \end{pmatrix}, \qquad \begin{aligned} \left|\vec{B}_{eff}\right| &= \sqrt{\left(B_0 - \tfrac{\omega_{rf}}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} \\ \vartheta &= \arctan\left(\tfrac{\omega_1}{\omega_0 - \omega_{rf}}\right). \end{aligned} \tag{2.38}$$

Wird der Puls resonant mit der Frequenz $\omega_{rf} = \omega_0$ und $\phi = 0$ eingestrahlt, erfährt $\rho(0)$ eine Drehung um die x-Achse des rotierenden Koordinatensystems. Der Rotationswinkel beträgt dabei

$$\alpha = \omega_1 t_\alpha = \gamma B_1 t_\alpha, \tag{2.39}$$

wobei t_α die Pulsdauer (bzw. Pulslänge) ist. Wirkt ein solcher Puls auf ein Spinsystem im thermischen Gleichgewicht, kann die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung über (2.20) und (2.27) berechnet werden. Nach dem α-Puls folgt:

$$\begin{aligned} \rho_r(t) &= e^{-(\frac{i}{\hbar} H_r t_\alpha)} \rho_k e^{(\frac{i}{\hbar} H_r t_\alpha)} && (2.40) \\ &= e^{(i\alpha I_x)} I_z e^{-(i\alpha I_x)} = I_z \cos\alpha + I_y \sin\alpha. && (2.41) \end{aligned}$$

Im Laborkoordinatensystem ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \rho(t) &= e^{(i\omega_{rf} t I_z)} \rho_r e^{-(i\omega_{rf} t I_z)} && (2.42) \\ &= I_z \cos\alpha + I_y \sin(\alpha)\cos(\omega_o t) + I_x \sin(\alpha)\sin(\omega_o t) && (2.43) \end{aligned}$$

eine zeitabhängige, um die z-Achse präzedierende Magnetisierung. Erfolgt die Anregung nichtresonant ($\Delta\omega := \omega_0 - \omega_{rf} \neq 0$) unter der Annahme, dass H_{rf} während des Pulses gegenüber den anderen Termen in H_r dominant ist, folgt für die Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem direkt nach dem α-Puls:

$$\begin{aligned} M_z^r(0_+) &= M_0 \cos\alpha && (2.44) \\ M_y^r(0_+) &= M_0 \sin(\alpha) && (2.45) \\ M_x^r(0_+) &= 0. && (2.46) \end{aligned}$$

An dieser Stelle wird wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, die Relaxation[4] hinzugefügt, um den freien Induktionszerfall (*free induction decay, FID*) zu beschreiben.

$$M_z^r(t) = M_0 + (M_0 \cos\alpha - M_0)\, e^{-\frac{t}{T_1}} \tag{2.47}$$

$$\left.\begin{aligned} M_y^r(t) &= M_0 \sin(\alpha)\cos(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_x^r(t) &= M_0 \sin(\alpha)\sin(\Delta\omega t) e^{-\frac{t}{T_2}} \end{aligned}\right\} \quad \underbrace{M^+(t) = M_x^r(t) + iM_y^r(t)}_{= M_0 \sin(\alpha) e^{-i(\Delta\omega t - \frac{\pi}{2})} e^{-\frac{t}{T_2}}} \tag{2.48}$$

Dabei stellt T_1 die longitudinale Relaxationszeit und T_2 die transversale Relaxationszeit dar. Die komplexe Magnetisierung $M^+(t)$ ist direkt proportional zum Signal, dass über die Quadraturdetektion (s. Kapitel 3.1) gemessen wird.

2.4 Spin-Hamiltonoperatoren

In diesem Kapitel soll auf die Teile des Spin-Hamiltonoperators H^s eingegangen werden, die eine Rolle für die durchgeführten Experimente spielen. Explizit sind dies die Zeeman-Wechselwirkung und die chemische Verschiebung, die linear in den Spinoperatoren sind, und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die bilinear in den Spinoperatoren ist. Auf die Beschreibung der Quadrupol-Wechselwirkung kann verzichtet werden, da keine Kernspins mit $I > 1/2$ untersucht wurden, die ein von Null verschiedenes Quadrupolmoment haben.

2.4.1 Zeeman-Wechselwirkung im inhomogenen Magnetfeld und chemische Verschiebung

Bereits in Kapitel 2.1 wurde auf grundlegende Eigenschaften der Zeeman-Wechselwirkung im homogenen Magnetfeld eingegangen. Ihr Hamiltonoperator

$$H_z = -\hbar\gamma B_0 I_z = -\hbar\omega_0 I_z \tag{2.49}$$

sorgt für eine, mit dem angelegten Magnetfeld B_0 linear skalierende, Energieaufspaltung der Kernspin-Energieniveaus $E = -\gamma m\hbar B_0$.
Ist das Magnetfeld inhomogen, wird die Energieaufspaltung ortsabhängig. Dies lässt sich mit einer Verstimmung der Resonanzfrequenz $\Delta\omega(\vec{r})$ im Zeeman-Hamiltonoperator beschreiben:

$$H_z = -\hbar\left(\omega_0 + \Delta\omega(\vec{r})\right) I_z. \tag{2.50}$$

Verschiebungen der Resonanzfrequenz können ihre Ursache auch in Abschirmungs-Effekten der Elektronen haben, die die Kerne umgeben. Diese ebenfalls mit der Magnetfeldstärke linear wachsende Wechselwirkung wird chemische Verschiebung genannt. Das von den Kernspins

[4] Hier wird der einfache Fall exponentieller Relaxation angenommen.

erfahrene Magnetfeld kann in Anlehnung an eine Abschirmung σ des äußeren Magnetfelds in Abhängigkeit der Molekülorientierung als

$$B_0\left(\vec{r}\right) = \left(1-\sigma\right) B_0 \tag{2.51}$$

geschrieben werden.σ stellt im allgemeinsten Fall einen Tensor zweiter Stufe dar und lässt sich in einen symmetrischen und asymmetrischen Teil zerlegen. Der asymmetrische Teil trägt nicht zur Frequenzverschiebung bei. In der Hochfeldnäherung tragen nur die sekulären Teile der Wechselwirkung zur Bildung des NMR-Spektrums bei.[5] Der sekuläre Teil des symmetrischen Abschirmungstensors lässt sich im Laborsystem als

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xx}^{PAS}\left(\cos\phi\ \sin\theta\right)^2 + \sigma_{yy}^{PAS}\left(\sin\phi\ \sin\theta\right)^2 + \sigma_{zz}^{PAS}\left(\cos\theta\right)^2 \tag{2.52}$$

darstellen, wobei $\sigma_{\alpha\alpha}^{PAS}$ die Hauptachsenelemente des Tensors sind und ϕ, θ die Polarwinkel, der Magnetfeldrichtung im Hauptachsensystem, bezeichnen [SRS94]. Dies führt über $H_z + H_{cs} = -\hbar\gamma B_0(1-\sigma_{zz})I_z$ zur Darstellung der chemischen Verschiebung

$$H_{cs} = \left(\sigma_{iso}\,\hbar\gamma B_0 + \hbar\frac{\sigma_{cs}}{2}\left[3\cos^2\theta - 1 - \eta_{cs}\sin^2\theta\cos(2\phi)\right]\right) I_z \tag{2.53}$$

mit dem isotropen Teil der chemischen Verschiebung σ_{iso}, dem Anisotropie-Parameter

$$\sigma_{cs} = \omega_0(\sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso}) \tag{2.54}$$

und dem Asymmetrie-Parameter

$$\eta_{cs} = \frac{\sigma_{yy}^{PAS} - \sigma_{xx}^{PAS}}{\sigma_{zz}^{PAS} - \sigma_{iso}}. \tag{2.55}$$

In Pulverproben kommen alle Orientierungen ϕ, θ gleichhäufig vor und die Form des Pulverspektrums wird durch die mit H_{cs} gegebene Verschiebung der Resonanzfrequenzen mit der Orientierung bestimmt. Abbildung 2.2 zeigt typische Pulverspektren für verschiedene Asymmetrie-Parameter η_{cs}.
Die Größe der über chemische Verschiebung verursachten Resonanzfrequenz-Verschiebung wird in *ppm* (*parts per million*) angegeben und reicht in der Regel von wenigen *ppm* bis zu einigen hundert *ppm*. Der Nullpunkt der *ppm*-Skala wird über eine Referenzsubstanz definiert. Für die chemischen Verschiebungen von ^1H- und ^{13}C-Kernspins wird allgemein Tetramethylsilan benutzt.

[5] Für ausreichend große Magnetfelder ist der Zeeman-Operator der dominante Teil des Spin-Hamiltonoperators ($||H_z|| \gg ||H_{int}||$). In erster Näherung spielen nur mit ihm kommutierende Teile ($H_{int} = H_{sek} + H_{nsek},\ [H_z, H_{sek}] = 0,\ [H_z, H_{nsek}] \neq 0$]) der anderen Wechselwirkungs-Operatoren eine Rolle für die zeitliche Entwicklung der Kohärenzen. Diese werden sekulär genannt.

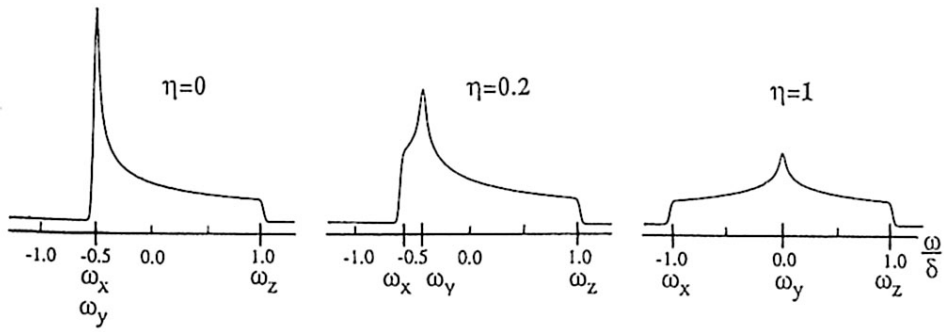


Abb. 2.2: *Pulverspektren für verschiedene η_{cs}. Der isotrope Teil der chemischen Verschiebung wurde zu $\sigma_{cs} = 0$ gesetzt. Die Frequenzen sind gemäß $\omega_\alpha := -\omega_0 \sigma_{\alpha\alpha}^{PAS}$ proportional zu den Eigenwerten des symmetrischen Tensors. Entnommen aus [SRS94].*

2.4.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zweier Kernspins untereinander aufgrund ihrer magnetischen Dipolfelder kann aus dem klassischen Ausdruck ihrer potentiellen Energie mit Hilfe des Korrespondenzprinzips in Form des Hamiltonoperators H_D ausgedrückt werden.

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{12}^3} \left(\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} \left(\mathbf{I}_1 \cdot \vec{r}_{12} \right) \left(\mathbf{I}_2 \cdot \vec{r}_{12} \right) \right) \tag{2.56}$$

Hierbei haben die Kernspins $\mathbf{I}_1$ und $\mathbf{I}_2$ die gyromagnetischen Verhältnisse γ_1 und γ_2. Ihre räumliche Lage zueinander wird durch den Verbindungs-Vektor $\vec{r}_{12}$ beschrieben. Da H_D orientierungsabhängig ist, bietet es sich an in Kugelkoordinaten überzugehen. Dann erhält man H_D in Form des sogenannten Dipolalphabets [Sli89]

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{12}^3} \left(A + B + C + D + E + F \right) \tag{2.57}$$

mit:

$$A = I_{1z}I_{2z}\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{2.58}$$

$$B = -\frac{1}{4}\left(I_1^+I_2^- + I_1^-I_2^+\right)\left(1-3\cos^2\theta\right) \tag{2.59}$$

$$C = -\frac{3}{2}\left(I_1^+I_{2z} + I_{1z}I_2^+\right)\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi} \tag{2.60}$$

$$D = -\frac{3}{2}\left(I_1^-I_{2z} + I_{1z}I_2^-\right)\sin\theta\cos\theta e^{i\phi} \tag{2.61}$$

$$E = -\frac{3}{4}I_1^+I_2^+\sin^2\theta e^{-2i\phi} \tag{2.62}$$

$$F = -\frac{3}{4}I_1^-I_2^-\sin^2\theta e^{2i\phi}. \tag{2.63}$$

Dabei stellen $I^\pm = I_x \pm iI_y$ die Auf- und Absteigeoperatoren dar.
In der Hochfeldnäherung beschreiben die sekulären Teile A und B die Spin-Dynamik. Durch summieren über alle Spins erhält man:

$$(H_D)_{II} = \sum_{i<j} d_{ij}\left[3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i\mathbf{I}_j\right] \tag{2.64}$$

$$d_{ij} = \frac{\mu_0\gamma_i\gamma_j\hbar^2}{8\pi r_{ij}^3}\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right). \tag{2.65}$$

d_{ij} wird dipolare Kopplungskonstante genannt und gibt die Stärke der dipolaren Kopplungen wieder. Bei heteronuklearen Systemen ($\gamma_i \neq \gamma_j$) ist auch der B-Term nicht-sekulär und kann vernachlässigt werden. Somit erhält man im heteronuklearen Fall:

$$(H_D)_{IS} = \sum_{i,j} d_{ij}\left[2I_{iz}S_{jz}\right]. \tag{2.66}$$

2.5 Zeitliche Entwicklung unter Einfluss eines effektiven Hamiltonoperators

In der Kernresonanzspektroskopie ist es relativ einfach, durch Einstrahlung von Radiofrequenz-Pulsen, große Störungen im System zu erzeugen, da die untersuchten Kernwechselwirkungen vergleichsweise schwach sind. Dies und die sehr gute Kenntnis der Spin-Hamiltonoperatoren H^s eröffnet die Möglichkeit, gezielt den Hamiltonoperator zu modellieren, der die Evolution des Spinsystems bestimmt.
Bei Einstrahlung einer RF-Pulsfolge entwickelt sich das Spinsystem unter dem kombinierten Effekt des internen Hamiltonoperators H_{int} und des explizit zeitabhängigen RF-Feld-Hamiltonoperators H_{rf}. Die Wirkung von H_{rf} auf das Spinsystem kann mit einem Wechselwirkungsansatz beschrieben werden.

$$\rho_r(t) = U_{rf}\rho_t U_{rf}^{-1} \tag{2.67}$$

Dies stellt eine Transformation des rotierenden Koordinatensystems in das kippende Koordinatensystem (*toggling frame*) dar, wobei ρ_r und ρ_t die Dichteoperatoren in den entsprechenden Koordinatensystemen darstellen und $U_{rf}(t)$ mit Hilfe von (2.16) und H_{rf} beschrieben werden kann. Das gekippte Koordinatensystem wird dabei im Rhythmus der Pulse gegenüber dem rotierenden Koordinatensystem "verkippt". Zwischen den Pulsen bleibt das Koordinatensystem stationär. Ist die verwendete Pulsfolge periodisch mit t_c und zyklisch gilt

$$U_{rf}(t) = U_{rf}(t + t_c), \qquad U_{rf}(t_c) = U_{rf}(Nt_c) = 1, \tag{2.68}$$

womit die Koordinatensysteme für alle Zeiten $t = Nt_c$ übereinstimmen. Gilt zusätzlich

$$H_{rf}(t) = H_{rf}(t + t_c), \tag{2.69}$$

kann gezeigt werden [Hae76], dass zu den Zeitfenstern $t = Nt_c$ der Dichteoperator ρ_r im rotierenden Koordinatensystem durch

$$\rho_r(Nt_c) = [U_{int}(t_c)]^N \rho(0) \left[U_{int}^{-1}(t_c)\right]^N \tag{2.70}$$

beschrieben wird. Man drückt nun den Propagator über

$$U_{int}(t_c) = Te^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^{t_c}\tilde{H}_{int}(t')dt'} = e^{(-\frac{i}{\hbar}H_{eff}t_c)} \tag{2.71}$$

mit Hilfe des zeitunabhängigen effektiven Hamiltonoperators H_{eff} aus, wobei für

$$\tilde{H}_{int}(t) = U_{rf}^{-1}(t) H_{int} U_{rf}(t) \tag{2.72}$$

gilt. Unter Verwendung der Baker-Campbell-Hausdorff (*BCH*-) Formel folgt für H_{eff} die Magnus-Entwicklung [GD85]:

$$H_{eff} = \overline{\tilde{H}} + \tilde{H}^{(1)} + \tilde{H}^{(2)} + ..., \qquad \text{mit} \tag{2.73}$$

$$\overline{\tilde{H}} = \frac{1}{t_c}\int_0^{t_c} \tilde{H}_{int}(t)\, dt \tag{2.74}$$

$$\tilde{H}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c}\int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left[\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_1)\right] \tag{2.75}$$

$$\begin{aligned}\tilde{H}^{(2)} = \frac{-1}{6t_c}\int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{&\left[\tilde{H}_{int}(t_3), \left[\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_1)\right]\right] \\ &+ \left[\tilde{H}_{int}(t_1), \left[\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_3)\right]\right]\}.\end{aligned} \tag{2.76}$$

Werden (2.70) und (2.71), kombiniert folgt:

$$\begin{aligned} \rho_r\left(Nt_c\right) &= e^{\left(-\frac{i}{\hbar}H_{eff}Nt_c\right)}\rho\left(0\right)e^{\left(\frac{i}{\hbar}H_{eff}Nt_c\right)} \\ \rho_r\left(\tau\right) &= e^{\left(-\frac{i}{\hbar}H_{eff}\tau\right)}\rho\left(0\right)e^{\left(\frac{i}{\hbar}H_{eff}\tau\right)} \quad , \tau = Nt_c. \end{aligned} \tag{2.77}$$

Gleichung (2.77) trifft die bemerkenswerte Aussage, dass Systeme, die einer zyklischen Wechselwirkung (s. (2.68) und (2.69)) ausgesetzt sind, sich bei stroboskopischer Betrachtung zu Zeiten $\tau = Nt_c$ so verhalten, als ob ihre Entwicklung durch einen zeitunabhängigen effektiven Hamiltonoperator H_{eff} bestimmt wird. So kann der Effekt einer komplizierten Pulsfolge auf ein Spinsystem analysiert und damit über eine Pulsfolge ein beinahe beliebiger Hamiltonoperator modelliert werden.
Bei der Magnus-Entwicklung stellt der gemittelte Hamiltonoperator (nullter Ordnung) $\overline{\tilde{H}}$ das Zeitmittel dar, wobei er die exakte Lösung für H_{eff} ist, wenn $\tilde{H}_{int}\left(t\right)$ für alle Zeiten mit sich selbst kommutiert (z.B. $\left[\tilde{H}_{int}\left(t_2\right), \tilde{H}_{int}\left(t_1\right)\right] = 0$). Im Allgemeinen ist dies nicht der Fall und die nun nicht verschwindenden höheren Ordnungen $\tilde{H}^{(1)}, \tilde{H}^{(2)}, ...$ können als quantenmechanische Korrekturwerte zum Zeitmittel verstanden werden. Häufig wird die Entwicklung direkt nach dem gemittelten Hamiltonoperator (2.74) abgebrochen. Dies stellt eine gute Näherung dar, wenn

$$||t_c H_{int}|| \ll 1 \tag{2.78}$$

erfüllt ist. Als experimentelle Abschätzung von $||H_{int}||$ kann dabei die Halbwertsbreite der Fouriertransformierten des FIDs genutzt werden.[6] Höhere Terme der Magnus-Entwicklung interessieren bei der Abschätzung der Auswirkungen von Puls- und Pulssequenzfehlern (vgl. auch Kapitel 3.3).

2.6 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel sollen später verwendete (s. Kapitel 4) experimentelle Verfahren kurz diskutiert werden.

2.6.1 Heteronukleare Entkopplung

In der Kernspinresonanz werden häufig Systeme betrachtet, die aus mehreren Kernspinsorten bestehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden speziell ^1H- und ^{13}C-Kernspins untersucht. Beide haben einen Spin mit $I = 1/2$. Das gyromagnetische Verhältnis $\gamma_{(^1H)}$ der Protonen ist um etwa einen Faktor Vier größer als das des Kohlenstoffisotops ^{13}C. Aufgrund des großen $\gamma_{(^1H)}$ dominiert in Festkörpern[7] meist die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Form des

[6] Dies gilt insbesondere, wenn H_{int} die direkten und indirekten Spin-Spin-Wechselwirkungen in einem Festkörper darstellt. Dabei ist die Quadratwurzel des zweiten Moments $M_2^{-\frac{1}{2}}$, die der 1/e-Breite der Resonanzlinie entspricht (Gauss-Linie), ein Maß für die Größe von $||H_{int}||$. [Hae76]

[7] In Flüssigkeiten werden viele orientierungsabhängige Wechselwirkungen durch schnelle isotrope Bewegung ausgemittelt.

^{13}C-Spektrums. Linienverbreiterungen aufgrund der homonuklearen Kopplung zwischen den ^{13}C-Spins oder aufgrund der chemischen Verschiebung bleiben verborgen.
Ein Ansatz, um heteronukleare Entkopplung zu ermöglichen, ist die kontinuierliche Einstrahlung eines starken Radiofrequenz-Feldes (*continuous wave, CW*) mit der Resonanzfrequenz der ^1H-Kernspins, während man den FID der ^{13}C-Kerne detektiert. Der Hamiltonoperator der heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplung ist nach Kapitel 2.4.2 durch

$$(H_D)_{IS} \quad = \quad \sum_{i,j} d_{ij} \left[2 I_{iz} S_{jz}\right] \tag{2.79}$$

gegeben, wobei I die ^1H-Kernspins und S die ^{13}C-Kernspins repräsentieren soll. Wird nun das CW-Feld mit der Phase $\phi = 0$ und der I-Resonanzfrequenz eingestrahlt, entspricht dies im rotierenden Koordinatensystem der I-Spins einem konstanten Feld B_1 entlang der x-Achse. Begibt man sich in das mit dem CW-Feld „kontinuierlich gekippte“ Koordinatensystem (s. Kapitel 2.5), beobachtet man für den I_{iz}-Operator des rotierenden Koordinatensystems

$$(I_{iz})_t = I_{iz} \cos(\omega_1 t) + I_{iy} \sin(\omega_1 t) \tag{2.80}$$

eine Rotation mit $\omega_1 = -\gamma_I B_1$ um die B_1-Feldachse. Dies ergibt nach t_{cw} einen gemittelten Operator

$$\overline{(I_{iz})}_t = \frac{1}{\gamma_I B_1 t_{cw}} \int_0^{\gamma_I B_1 t_{cw}} d(\omega t) \left[I_{iz} \cos(\omega t) + I_{iy} \sin(\omega t)\right]. \tag{2.81}$$

Hiermit und mit Hilfe von (2.74) lässt sich der gemittelte Hamiltonoperator der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter CW-Entkopplung als

$$\overline{(\tilde{H}_D)}_{IS} = \sum_{i<j} d_{ij} 2 S_{jz} \int_0^{N \cdot 2\pi} \frac{d(\omega t)}{N \cdot 2\pi} \left[I_{iz} \cos(\omega t) + I_{iy} \sin(\omega t)\right] \tag{2.82}$$

schreiben [SRS94]. Das Mittel der Kopplung verschwindet also für ganze Perioden $N \cdot 2\pi = \gamma_I B_1 t_{cw}$ und wird mit anhaltender CW-Einstrahlung kleiner. Damit die obige Beschreibung berechtigt ist, muß das benutzte Feld groß gegen die heteronukleare und die homonukleare Kopplung der I-Spins sein[8]. Weiter sollte die Einstrahlung resonant erfolgen, da die Effizienz der CW-Entkopplung mit zunehmender Verstimmung stark abnimmt [Meh76]. Bei Einhaltung der genannten Vorgaben, ist die CW-Entkopplung experimentell einfach zu implementieren und effizient.

[8] Zur Abschätzung wird häufig die Halbwertsbreite der homo- ($\Delta\omega_{D_{II}} < \omega_1$) bzw. heteronuklear ($\Delta\omega_{D_{IS}} < \omega_1$) verbreiterten Spektren benutzt.

2.6.2 Heteronukleare Polarisationsübertragung

Untersucht man Kerne mit kleinem gyromagnetischem Verhältnis γ_S, erhält man nach Kapitel 2.2.2 eine kleinere Kernspinpolarisation bzw. eine kleinere Magnetisierung M_{0S} als bei einem Kernspin I mit großem γ_I. Bei kleinen γ_S ist die Relaxation ins thermische Gleichgewicht in der Regel langsamer, was die Wiederholungsrate der Experimente verkleinert. Ist zudem die relative natürliche Häufigkeit des Kernspinisotops S klein, bedeutet dies eine wesentlich längere Messzeit, um dasselbe Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten. Im Falle von I: ^1H und S: ^{13}C ergibt sich ein um einen Faktor $3,5 \cdot 10^{-4}$ kleineres Signal-zu-Rauschverhältnis beim einzelnen FID und eine um einen Faktor $8,1 \cdot 10^6$ längere Messzeit für dasselbe Signal-zu-Rauschverhältnis.[9] [Meh76]
Um ein größeres Signal der S-Spins bei einer hohen Wiederholungsrate des Experiments, die von der schnellen Relaxation der I-Spins bestimmt wird, zu erhalten, kann man das Kreuzpolarisations-Experiment (*cross polarisation, CP*) benutzen. [HH62] Abbildung 2.3 zeigt schematisch die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Pulsfolge. Sie soll in einem thermodyna-

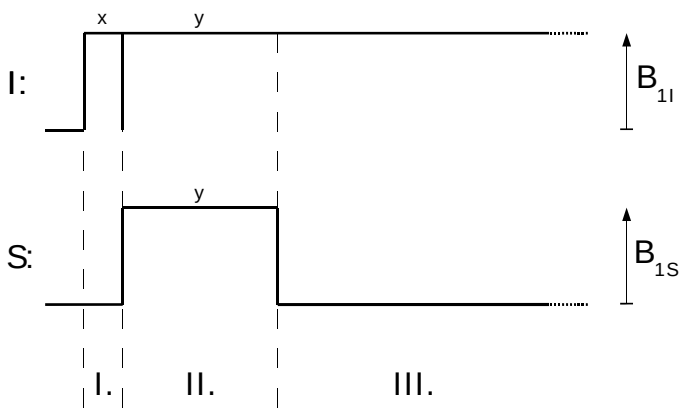


Abb. 2.3: *Pulsfolge des CP-Experiments. Die RF-Feldstärken betragen B_{1I} und B_{1S} und werden mit den angegebenen Phasen ϕ eingestrahlt. Während der II. Phase findet der Polarisationsübertrag statt. In der III. Phase wird der S-FID detektiert wobei die Einstrahlung auf der I-Seite fortgeführt wird (CW-Entkopplung).*

mischen Bild erläutert werden. Mit der Dichtematrix des thermischen Gleichgewichts folgen über Spurbildung für die Magnetisierung M_{0i}, für die Energie E_i und für die Entropie S_i in

[9] Diese Zahlenwerte ergeben sich bei ansonsten gleichen Bedingungen (Güte des Schwingkreises, B_0-Feld, etc.).

der Hochfeldnäherung ($H = H_z$) [Meh76]:

$$M_k = \gamma\hbar Sp\,(\rho I_k)\,, \qquad M_{0i} = \frac{C_i B_0}{T} \tag{2.83}$$

$$E = \hbar Sp\,(\rho H)\,, \qquad E_i = \frac{-C_i B_0^2}{T} \tag{2.84}$$

$$S = -kSp\,(\rho \ln \rho)\,, \qquad S_i = \frac{-C_i B_0^2}{T^2} + const, \tag{2.85}$$

wobei $i = (I, S)$, $C_i = (\frac{1}{3k} N_i \gamma_i \hbar i(i+1))$ (s. Kapitel 2.2.2) und T die Temperatur darstellt. Die Spinsysteme stellen demnach thermodynamische Bäder der Temperaturen T_i dar. Die Bäder stehen nach Abbildung 2.4 untereinander und mit dem Gitter in Wechselwirkung, wobei die Austauschraten über die Kehrwerte der Zeitkonstanten $T_{1\rho i}$ und T_{IS} gegeben sind. Die Zeitkonstanten $T_{1\rho i}$ stellen die Spin-Gitter-Relaxationszeiten (longitudinale Relaxation,

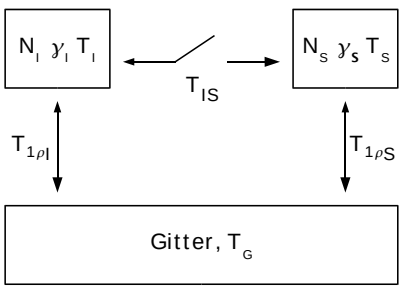


Abb. 2.4: *Schematische Darstellung der Spin-Reservoirs. Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

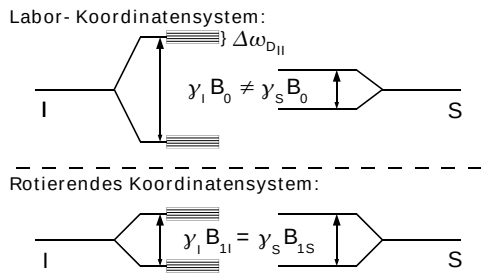


Abb. 2.5: *Energieniveaus in Labor- und im rotierenden Koordinatensystem. Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

vgl. (2.47)) im rotierenden Koordinatensystem bei eingeschaltetem RF-Feld B_{1i} (*spin-lock*) dar. Der Austausch zwischen den Spinbädern wird über die Zeitkonstante T_{IS} zum Ausdruck gebracht. Das Experiment teilt sich in drei Phasen (vgl. Abbildung 2.3):

I. Senken der Spintemperatur des I-Reservoirs,

II. Transfer von Polarisation zwischen dem I und dem S-Reservoir,

III. Detektion des S-Spin FIDs mit CW-Entkopplung.

I. Erfolgt die Änderung durch den ersten Puls auf der I-Spin-Seite ausreichend schnell, kann dieser Prozess als adiabatische Zustandsänderung angesehen werden. Ist dieser auch reversibel, ändert sich die Entropie nicht und man erhält aus (2.85) die reduzierte Temperatur T_0 während des folgenden *spin-lock* in der II.-Phase:

$$T_0 = \frac{B_{1I}}{B_0} \cdot T_G, \quad \text{mit } \frac{B_{1I}}{B_0} \ll 1\,. \tag{2.86}$$

II. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, verschwindet im heteronuklearen Fall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der B-Term (2.59) des Dipolalphabets. Er beschreibt den Prozess der Spindiffusion, bei dem zwei benachbarte Spins gleichzeitig umklappen. Im homonuklearen Fall (I-I) verbraucht dieser Prozess keine Energie und es wird Polarisation unter den einzelnen Spins ausgetauscht. Im heteronuklearen Fall ist der Prozess stark unterdrückt, da sich die Aufspaltung der Energieniveaus der I- und S-Spins unterscheidet. Abbildung 2.5 verdeutlicht dies. Im Laborkoordinatensystem unterscheidet sich die Zeeman-Aufspaltung durch die unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse γ_i und es ist kein Polarisationsaustausch zwischen den Spins I- und S- möglich. Die Austauschrate T_{IS}^{-1} ist verschwindend klein. Durch Einstrahlung von RF-Feldern der I und S Resonanzfrequenz können die Aufspaltungen in den rotierenden Koordinatensystemen der I- und S-Spins angeglichen werden, wenn für die Stärke der RF-Felder die sogenannte Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist:

$$\omega_{1I} = -\gamma_I B_{1I} = -\gamma_S B_{1S} = \omega_{1S}. \tag{2.87}$$

Experimentell wird dies z.B. durch Angleichen der I- und S-Spin 90°-Pulslängen erreicht. Die Erfüllung der Hartmann-Hahn-Bedingung muss im Festkörper nicht exakt gegeben sein, da aufgrund der homonuklearen Dipol-Dipol-Verbreiterung ($\Delta\omega_{D_{II}}$) der I-Spinniveaus auch bei leichten Abweichungen noch ausreichend viele Übergänge möglich sind. Die Effizienz des Kontakts nimmt stark ab wenn die Verstimmung in die Größenordnung von $\Delta\omega_{D_{II}}$ kommt [Eng96].
Ist die Bedingung (2.87) erfüllt, ist T_{IS}^{-1} maximal. Nimmt man $T_{1\rho I},\ T_{1\rho S} \gg T_{IS}$ an, kann die Mischtemperatur, nach Kühlung der „warmen“ S-Spins (T_G) durch die „kalten“ I-Spins (T_0), über Energieerhaltung aus (2.84) und (2.86) berechnet werden.

$$q_I = \int_{T_0}^{T_M} C_B^I dt \;=\; \int_{T_G}^{T_M} C_B^S dt = -q_S, \quad \text{Wärmekapazität } C_B^I = \frac{\partial E_i}{\partial T} \tag{2.88}$$

$$T_M \;=\; T_0 \left(1 + \frac{C_S B_{1S}^2}{C_I B_{1I}^2}\right) = T_0\,(1+\epsilon) \tag{2.89}$$

Die S-Spin-Magnetisierung am Ende der **II.** Phase, $M_{0S}^{(CP)}$, lässt sich aus (2.83) über (2.89), (2.86) und (2.87) zu

$$M_{0S}^{(CP)} = \frac{C_S B_0}{T_G} \cdot \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \frac{1}{1+\epsilon}, \qquad \epsilon = \frac{N_S S\,(S+1)}{N_I I\,(I+1)} \tag{2.90}$$

berechnen, wobei der erste Teil der S-Spin-Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht entspricht und die beiden letzten Faktoren den Effekt des Polarisationsübertrags widerspiegeln.

Für Isotope S mit niedriger natürlicher Häufigkeit wird $\epsilon \ll 1$. Das CP-Experiment erreicht somit eine Vervielfachung der Signalamplitude des S-FIDs um $\frac{\gamma_I}{\gamma_S}$. Aufgrund der endlichen Rate T_{TS}^{-1} wirkt sich die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_{1\rho I}$ aus, wodurch zu Anfang der **II.** Phase ein starker Anstieg der S-Magnetisierung zu sehen ist, der durch $T_{1\rho I}$ gebremst und für längere Kontaktzeiten (τ_{CH}) durch diese bestimmt wird (s. Abbildung 4.21, Seite 80). Auch aus diesem Grund wird z.B. der bei ^1H und ^{13}C-Kernen theoretisch erreichbare Faktor $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \approx 4$ in der Realität nicht erreicht. Typisch ist ein Faktor 3.[10]
III. Der nun entsprechend größere S-Spin-FID kann nach Ausschalten des B_{1S}-Feldes detektiert werden. Dabei wird die Einstrahlung mit B_{1I} fortgeführt, um die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung durch CW-Entkopplung zu eliminieren. Die Wiederholungsrate des Experiments ist nun nur noch durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 der I-Spins bestimmt. Bei seltenen Isotopen S wird die I-Magnetisierung durch den Polarisationstransfer kaum verkleinert, wodurch die Phasen **II.** und **III.** mehrfach hintereinander wiederholt werden können ohne zuvor auf die Relaxation der I-Magnetisierung ins thermische Gleichgewicht zu warten.

2.7 Anregung und Detektion von Multispin-/Multiquanten-Kohärenzen

Die Untersuchung der Dekohärenz in dieser Arbeit findet auf der Basis des Zerfalls von Multiquanten-Kohärenzen statt. Diese werden nach Kapitel 2.2 durch die Elemente der Dichtematrix repräsentiert, für die $M \neq \pm 1$ gilt. Diese können indirekt über zweidimensionale Experimente beobachtet werden.

2.7.1 Anregung von Multispin-/Multiquanten-Kohärenzen

Zur Anregung von Multiquanten-Kohärenzen wurde im Rahmen dieser Arbeit die in Abbildung 4.9 (s. Seite 68) gezeigte Pulsfolge verwendet. Die Pulsfolge der Basispumpsequenz erzeugt einen gemittelten Hamiltonoperator der Form [BMGP85]:

$$H^{\pm 2} = -\frac{1}{2} \sum_{i>j} d_{ij} \left(I_i^+ I_j^+ + I_i^- I_j^- \right), \tag{2.91}$$

wobei d_{ij} die Dipol-Dipol-Kopplungskonstante darstellt. Nach Kapitel 2.5 kann die zeitliche Entwicklung des Spinsystems unter dem Einfluss von $H^{\pm 2}$ über

$$\rho(t) = e^{\left(-\frac{i}{\hbar} H^{\pm 2} t\right)} \rho(0)\, e^{\left(\frac{i}{\hbar} H^{\pm 2} t\right)}, \tag{2.92}$$

[10] Dies bezieht sich auf nicht mit dem ^{13}C-Isotop angereicherte Proben.

beschrieben werden. Die Wirkung des gemittelten Hamiltonoperators $H^{\pm 2}$ auf ein Spinsystem lässt sich aus der Entwicklung von (2.92) für kleine t erkennen.

$$\begin{aligned} \rho(t) = \rho(0) &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right) t \cdot \left[\rho(0), H^{\pm 2}\right] \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{t^2}{2!}\right) \cdot \left[\left[\rho(0), H^{\pm 2}\right], H^{\pm 2}\right] \\ &+ \ldots \end{aligned} \tag{2.93}$$

Die einzelnen Kommutatoren wachsender Ordnung verknüpfen mit zunehmender Verschachtelung immer mehr einzelne Spins. Startet die Evolution aus dem thermischen Gleichgewicht $\rho(0) \propto I_z$, erhält man Produkte von Einzel-Spin-Operatoren I_{iz}, I_i^+ und I_i^- von 2 bis zu N-Spins [Lac91], wobei wegen der bilinearen Auf- und Absteigeoperatoren $I_i^+ I_j^+$ und $I_i^- I_j^-$ in $H^{\pm 2}$ nur gerade Kohärenzordnungen M entstehen können [BMGP85]. Für größere t bekommen die Beiträge der höheren Terme immer größeren Einfluss und die effektive Größe des Systems aus korrelierten Spins wächst. Hierbei spielt die Stärke der jeweiligen Kopplungen d_{ij} eine wichtige Rolle. Je kleiner die Kopplungen unter den Spins sind, umso länger muss sich das System unter $H^{\pm 2}$ entwickeln, um dieselbe effektive System-Größe zu erreichen [BMGP85].

Die in Abbildung 2.6 gezeigte Pulsfolge besteht im Wesentlichen aus vier Abschnitten.

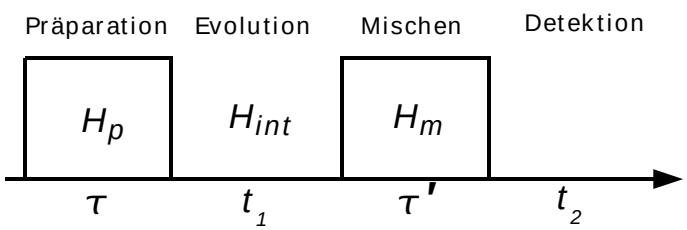


Abb. 2.6: *Schematische Darstellung der Pulsfolge, der beschriebenen Multiquanten-Experimente. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

Während der Präparation entwickelt sich das Spinsystem unter dem Einfluss von $H^{\pm 2}$. Mit wachsender Präparationsdauer τ werden immer mehr Spins korreliert, die Größe der Spincluster wächst. Während der Evolution der Dauer t_1 zerfallen die angeregten Kohärenzen unter dem Einfluss der internen Wechselwirkungen des Systems H_{int}.[11] Bei den später erörterten homonuklearen Experimenten ist der Zerfall im Wesentlichen durch den Einfluss der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung gegeben (s. Kapitel 4.2), bei den heteronuklearen Experimenten ist der Zerfall durch die chemische Verschiebung, die homonukleare Dipol-Dipol-

[11] Hier wird $T_1 \gg t_1$ angenommen.

Wechselwirkung und durch die teilweise entkoppelte heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung gegeben (s. Kapitel 4.3). Während der Mischphase der Dauer τ' werden die Multispin-/Multiquanten-Kohärenzen in detektierbare Einzelquanten-Kohärenzen umgewandelt. Die direkt nach der Mischphase ($t_2 = 0$) detektierbare Magnetisierung lässt sich über die zeitliche Entwicklung des Spin-Systems während der einzelnen Phasen berechnen.

$$\begin{aligned} S\left(\tau, t_1, \tau', t_2 = 0\right) &= Sp\left(I_z\ \rho\left(\tau, t_1, \tau', t_2 = 0\right)\right) \\ = Sp\left(I_z\ \left[V^{-1}\left(\tau'\right) e^{-\frac{i}{\hbar} H_{int} t_1} U^{-1}\left(\tau\right) I_z U\left(\tau\right) e^{\frac{i}{\hbar} H_{int} t_1} V\left(\tau'\right)\right]\right) & \end{aligned} \tag{2.94}$$

$V\left(\tau'\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_m \tau'\right)$ stellt den Propagator des Mischens und $U\left(\tau\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_p \tau\right)$ den Propagator der Präparation dar. Mit den komplexen Matrixelementen $Q_{ji} = \langle j| V I_z V^{-1} |i\rangle$ und $P_{ij} = \langle i| U^{-1} I_z U |j\rangle$ lässt sich die Magnetisierung als

$$S\left(\tau, t_1, \tau', t_2 = 0\right) = \sum_{ij} P_{ij}\left(\tau\right) Q_{ji}\left(\tau\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(\omega_i - \omega_j) t_1} \tag{2.95}$$

schreiben. Hierbei können die unterschiedlichen Phasen, der vielen möglichen zu einer Kohärenzordnung beitragenden Übergange, zu einer Abschwächung des Signals führen [Lac91]. Um dies zu verhindern, werden die Präparations- und Misch-Pulssequenzen so gewählt, dass für die Hamiltonoperatoren $H_m = -H_p$ gilt. Dadurch entspricht das Mischen der Zeitinversion der Präparation und sichert konstruktive Interferenz zwischen den Übergängen. Für $t_1 = 0$ kann man von einem Zeitumkehr-Experiment sprechen. Da $H^{\pm 2}$ unter Phasenverschiebung das einfache Verhalten

$$e^{-i\theta I_z} H^{\pm 2} e^{i\theta I_z} = \frac{-d_{ij}}{2}\left[e^{-i2\theta} I_i^+ I_j^+ + e^{i2\theta} I_i^- I_j^-\right] \tag{2.96}$$

zeigt, kann sein Vorzeichen durch eine $\theta = \frac{\pi}{2}$-Phasenverschiebung invertiert werden. Um im Signal die Anteile der einzelnen Kohärenzordnungen M unterscheiden zu können, wird der Präparation ein zusätzlicher Phasenfaktor ϕ hinzugefügt, was nach (2.98) einer Frequenzverschiebung proportional zur Kohärenzordnung M entspricht.
Mit $V = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\phi I_z\right) U^{-1} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\phi I_z\right)$ erhält man abschließend [BMGP85]:

$$S\left(\tau, t_1, t_2 = 0\right) = \sum_M \sum_{ij} |P_{ij}|^2 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} M\phi} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(\omega_i - \omega_j) t_1}. \tag{2.97}$$

2.7.2 Detektion von Multiquanten-Kohärenzen

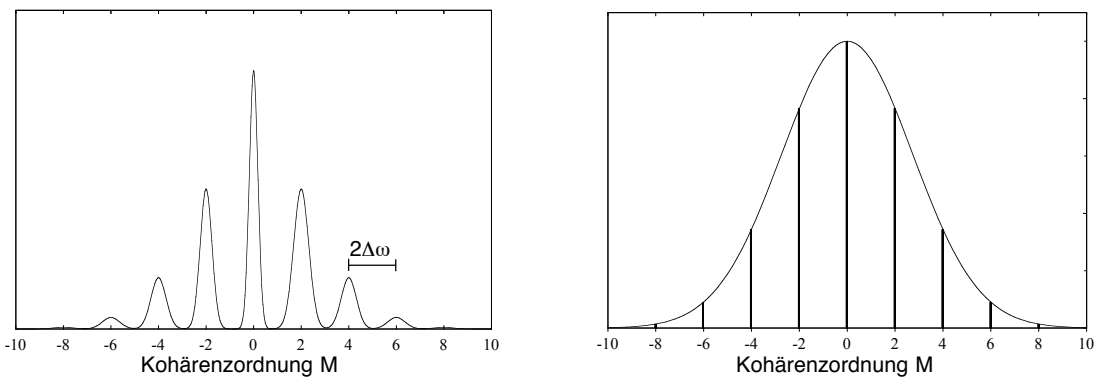
Die Magnetisierung ist nach dem Mischen wieder longitudinal, der FID kann nach einem $\frac{\pi}{2}$-Puls ausgelesen werden. Seine Anfangshöhe ergibt sich aus (2.97). Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Schemata benutzt, um nach der Kohärenzordnung aufgelöste Multiquanten-Spektren zu erhalten und zusätzlich den Zerfall der Kohärenzen mit wachsendem t_1 zu beobachten.

TPPI-Multiquanten-Experimente

Beim TPPI-Experiment (*time proportional phase incrementation*) [DPS+78] wird die Präparations-Phase gemäß

$$\Delta\phi = \Delta\omega\Delta t_1 \tag{2.98}$$

proportional zur Evolutionszeit t_1 inkrementiert. Es handelt sich also um zweidimensionales Experiment mit den Dimensionen t_1 und t_2.
Aufgrund der vielen möglichen Übergänge $\omega_i - \omega_j$, die zu einer Kohärenzordnung beitragen können, kommt es zu einer Linienverbreiterung in der t_1-Domäne nach Summation der Beiträge [SBLP88]. Nach Fouriertransformation bezüglich t_1 haben die einzelnen Kohärenzordnungen somit eine endliche Linienbreite. Abbildung 2.7 (a) zeigt zur Verdeutlichung die prinzipielle Form eines TPPI-Multiquanten-Spektrums. Sowohl das Phaseninkrement $\Delta\phi$ als



(a) *TPPI-Multiquanten-Spektrum*

(b) *PI-Multiquanten-Spektrum*

Abb. 2.7: *Prinzipielle Form der Multiquanten-Spektren, die mit Hilfe von TPPI- (a) bzw. PI-Experimenten (b) unter der Verwendung von $H^{\pm 2}$ aufgenommen wurden. Die Systemparameter sind bei beiden identisch. Bei (b) ist zusätzlich eine an das Multiquanten-Spektrum angepasste Gaußfunktion eingezeichnet.*

auch das Zeitinkrement Δt_1 sollten so gewählt werden, dass es zu keinen Überlagerungen zwischen den einzelnen Kohärenzordnungen M kommt. Weiter bestimmt das Phaseninkrement die maximal detektierbare Kohärenzordnung $|M_{max}|$ über den Zusammenhang:

$$|M_{max}| = \frac{\pi}{\Delta\phi}. \tag{2.99}$$

Wurden während der Präparation höhere Kohärenzordnungen $|M| > |M_{max}|$ angeregt, kommt es zu *Aliasing*. Die gesamte Breite des Multiquanten-Spektrums SW und die spektrale Auf-

lösung SR sind dabei durch

$$SW = \frac{1}{\Delta t_1} \text{ und} \tag{2.100}$$

$$SR = \frac{1}{L \cdot \Delta t_1} \tag{2.101}$$

gegeben, wobei L die Anzahl der Schritte in der t_1-Dimension ist.
Das TPPI-Experiment liefert also ein Spektrum, in dem die Kohärenzordnungen getrennt sind und die Breite der einzelnen Linien Auskunft über den individuellen Zerfall der Kohärenz mit wachsendem t_1 gibt. Aus dem Zerfall des Signals (2.97) entlang t_1 lässt sich zudem die mittlere Zerfallsrate der angeregten Kohärenzen bestimmen.
Beispiele für das Zeitsignal in Abhängigkeit von t_1 und die resultierenden Spektren werden in den Abbildung 4.29 (a) und (b) (Seite 85) gezeigt.

PI-Multiquanten Experimente

Beim PI-Experiment (*phase incremented*) wird, wie beim TPPI-Experiment, der Phasenfaktor ϕ inkrementiert; die Zeit t_1 wird dabei aber festgehalten [SBLP88]. Bei festem t_1 erhält man nach Fouriertransformation bezüglich ϕ ein Multiquanten-Spektrum aus δ-Funktionen (endlicher Höhe) [Emi85] anstelle breiter Verteilungen für die einzelnen Kohärenzordnungen. Abbildung 2.7 (b) zeigt ein beispielhaftes PI-Multiquanten-Spektrum. Genau wie beim TPPI-Experiment muss die Größe des Phaseninkrements $\Delta\phi$ nach (2.99) passend gewählt werden, um Aliasing zu vermeiden.
Um die individuellen Zerfallsraten der einzelnen Kohärenzordnungen zu bestimmen, erweitert man das PI-Verfahren zu einem dreidimensionalen Experiment. Dabei werden mehrere (zweidimensionale) PI-Experimente mit jeweils verschiedenen Zeiten t_1 durchgeführt. Dadurch gewinnt man die Information über die Signalhöhen der einzelnen Kohärenzordnungen zu allen betrachteten Zeiten t_1. Der individuelle Zerfall einer Kohärenzordnung M kann dann, durch die Abnahme ihrer Signalamplitude, in den einzelnen PI-Multiquanten-Spektren, bestimmt werden.
Beispiele für die Zeitsignale in Abhängigkeit des Phasenfaktors und die daraus resultierenden Multiquanten-Spektren von PI-Experimenten werden in den Abbildungen 4.12 und 4.13 (ab Seite 70) gezeigt. Abbildung 4.33 (Seite 88) zeigt ein dreidimensionales PI-Multiquanten-Spektrum.

Bestimmung der mittleren Spinclustergröße

In einem einfachen statistischen Modell [BMGP85] wird angenommen, dass alle erlaubten Kohärenzen mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden und dass das Spinsystem in Subsysteme aufgeteilt werden kann. Die Größe des Signals einer Kohärenzordnung M hängt dann von der Anzahl möglicher zu dieser Ordnung beitragenden Übergänge ab [WE78]. Die

Anzahl der Kohärenzen der Ordnung M, in einem System von K dipolar gekoppelten Spins mit $I = 1/2$, ist durch

$$n(K,M) = \frac{(2K)!}{(K+M)! \cdot (K-M)!} \overset{K>6}{\approx} 2^{2K} (K\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-M^2}{K}\right) \tag{2.102}$$

gegeben, wobei für große K die Stirling-Näherung eine gaußförmige Verteilung liefert. Durch Anpassen der Gaußfunktion, an die Signalhöhen der PI- oder TPPI-Multiquanten-Spektren bei $t_1 = 0$, kann die mittlere Größe der Spincluster $\bar{K}$ bestimmt werden [BMGP85], [Lac96]. Wird beim PI-Experiment die Evolutionszeit zu $t_1 = 0$ gewählt, kann die Gaußfunktion aus (2.102) direkt an das Multiquanten-Spektrum angepasst werden (s. Abbildung 2.7 (b)). Die mittlere Größe des Spinclusters kann damit beim besten Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen werden [SBLP88].
Beim TPPI-Multiquanten-Spektrum ist das Signal einer einzelnen Kohärenzordnung zur Zeit $t_1 = 0$, durch die unter ihrem Spektrum eingeschlossene Fläche gegeben. Um $\bar{K}$ zu bestimmen müssen zuerst die Flächen der einzelnen Ordnungen aus dem TPPI-Multiquanten-Spektrum bestimmt werden, um dann die Gaußfunktion aus (2.102) daran anzupassen.

2.8 Dekohärenz

Im thermischen Gleichgewicht sind nach Kapitel 2.2.2 nur die Diagonalelemente der Dichtematrix ungleich Null. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, ist es experimentell möglich Kohärenzen hoher Ordnung anzuregen und zudem ihre zeitliche Entwicklung zu beobachten. Es zeigt sich, dass die angeregten Kohärenzen mit der Zeit zerfallen und die Dichtematrix wieder diagonal wird. Der Zerfall der Kohärenzen, durch Wechselwirkung des Systems mit seiner Umgebung, wird als Dekohärenz bezeichnet.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten der Dekohärenz in Bezug auf verschiedene Größen des betrachteten Spinsystems und auf verschieden starke Kopplungen des Spinsystems an die Umgebung untersucht.

3 Charakterisierung des NMR-Spektrometers

3.1 Aufbau des Spektrometers

Für das 300 MHz-Spektrometer wurden zwei Kanäle aufgebaut, die jeweils einen Sender und Empfänger enthalten.[1] Der benutzte Aufbau für Doppelresonanzexperimente mit ^{13}C-Kernspins und ^{1}H-Kernspins ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Der detaillierte Aufbau der Sender und Empfänger wird in gesonderten Unterkapiteln erläutert. Das für die Zeeman-Aufspaltung sorgende B_0-Feld wird von einem supraleitenden Magneten erzeugt, der auf $7,05\ T$ geladen wurde. Die Resonanzfrequenz der ^{1}H-Kernspins liegt dementsprechend bei etwa 300 MHz, die der ^{13}C-Kernspins bei 75 MHz. Die Inhomogenitäten des Magnetfeldes lassen sich über ein Raumtemperatur-Shimsystem vermindern. Im Bereich, der vom Shimsystem beeinflusst wird, befindet sich die Spule des Probenkopfs, die die zu untersuchende Probe enthält.
Die Sender können RF-Pulse definierter Leistung, Frequenz, Phase und Pulslänge erzeugen. Typische Größenordnungen der Pulslängen sind $1 - 50\ \mu s$ oder kontinuierliche Einstrahlung bis zu mehren 10 ms, wobei die Leistungen etwa $1 - 1000\ W$ betragen. Die Empfänger sollen die typischerweise im Bereich von μV bis mV liegenden Kernspinresonanz-Signale rauscharm verstärken. Dabei werden die Signale phasenempfindlich detektiert und in den Niederfrequenz-Bereich (NF-Bereich) demoduliert.
Während der Einstrahlung der leistungsstarken RF-Pulse in den Probenkreis müssen die Empfänger geschützt werden. Für die entsprechende Trennung zwischen Sende- und Empfangs-Phasen der Experimente sorgen innerhalb eines Spektrometerkanals (z.B. ^{1}H-Sender und -Empfänger) die Duplexer, ihre Funktionsweise wird in Kapitel 3.1.4 erläutert. Für die Trennung zwischen den zwei Spektrometerkanälen sorgen Tief- und Hochpass-Filter, die jeweils nur die ^{1}H oder die ^{13}C-Resonanzfrequenz stark dämpfen, was durch die relativ unterschiedlichen Frequenzen vereinfacht wird. Eine zusätzliche Kanaltrennung findet im Probenkopf selbst statt (s. Kapitel 3.2.1). Auf diese Art können z.B. auf der ^{13}C-Seite Signale im μV-Bereich detektiert werden, während simultan auf der ^{1}H-Seite des Spektrometers eine RF mit mehreren hundert Watt Leistung eingestrahlt wird.
Zur Kontrolle der Abstimmung des Probenkreises auf die eingestrahlte RF kann über die Richtkoppler eine zur transmittierten und reflektierten Leistung proportionale Spannung gemessen werden. Ist die Abstimmung perfekt, wird keine Leistung vom Probenkreis reflektiert. Auch Hochspannungsüberschläge im Probenkopf, die eine starke Verstimmung des Proben-

[1] Die verwendeten Bauteile wurden größtenteils aus einem bereits aufgebauten 170 MHz-Spektrometer übernommen, dem kein Magnet mehr zur Verfügung stand. Das Konzept des Spektrometers wurde, wie im Folgenden beschrieben, an einen 300 MHz-Magneten angepasst, überarbeitet und verbessert.

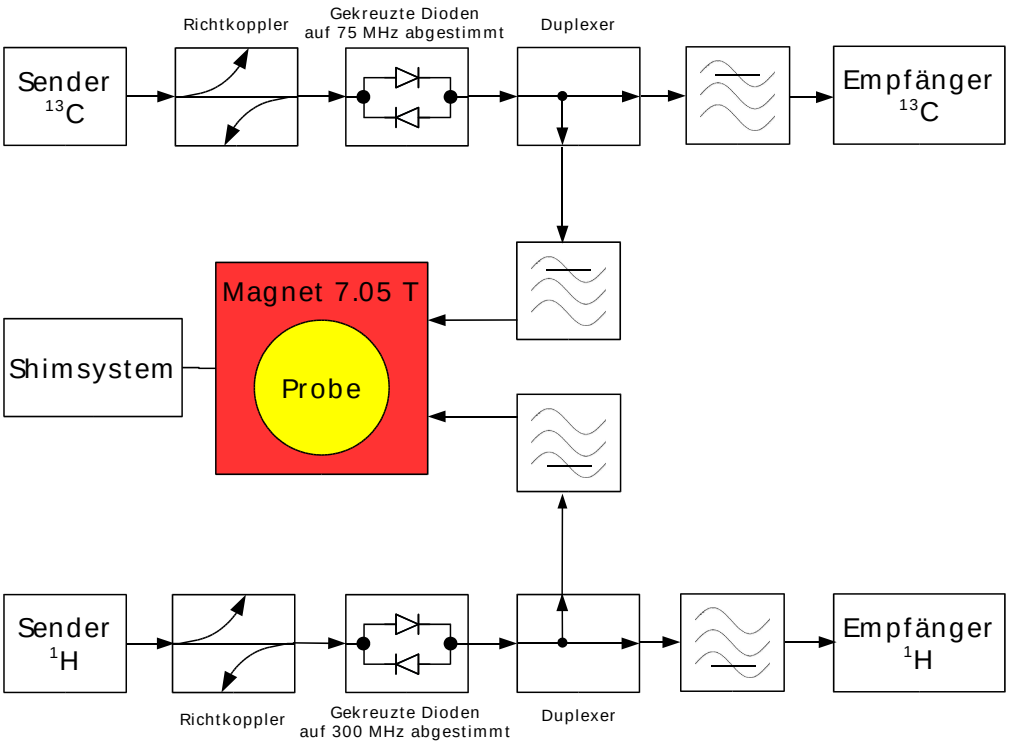


Abb. 3.1: *Der Aufbau des* 300 MHz *Spektrometers für Doppelresonanzexperimente mit* ^{13}C- *und* ^{1}H-*Kernspins.*

kopfs verursachen, können über die Richtkoppler beobachtet werden.
Im folgenden soll genauer auf die einzelnen Teile des Spektrometers eingegangen werden.

3.1.1 Die Senderkanäle

Die Sender bestehen im Wesentlichen aus den verschiedenen Synthesizern, dem Wortgenerator, den Modulatoren und den Verstärkern. Die Schemata der Sender und ihrer Verknüpfungen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Wie bereits erwähnt, besitzt das Spektrometer zwei getrennte Senderkanäle, wobei ein Kanal nach dem Zwischenfrequenz-Konzept (ZF-Konzept) aufgebaut ist (in Abbildung 3.2 blau umrandet). Dabei wird die Sendefrequenz aus der ZF eines DDS (*direct digital synthesizer*) und aus der RF eines weiteren Synthesizers moduliert. Die Sender als ganzes werden von einem Computer gesteuert. Dieser kann über eine spezielle Software den Wortgenerator und die Grundeinstellungen der DDS programmieren. Der

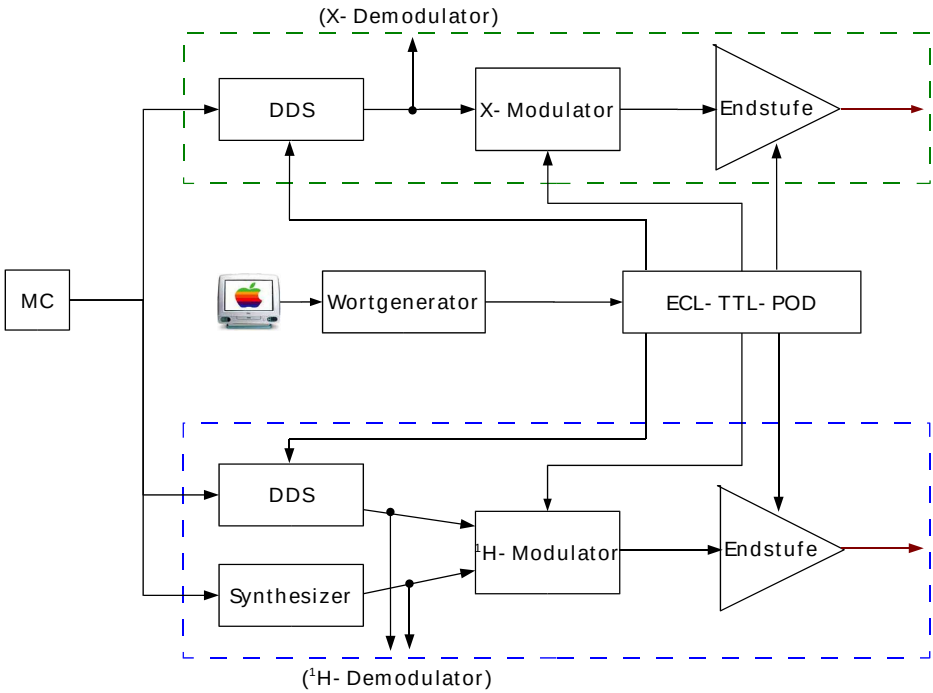


Abb. 3.2: *Die Senderkanäle*

Wortgenerator wird mit den Pulsprogrammen und deren zeitlicher Abfolge programmiert und steuert somit die Experimente nach seiner anfänglichen Programmierung. An einen Ausgang des Wortgenerators ist ein ECL-TTL-POD[2] angeschlossen, der die vom Wortgenerator ausgegebenen bipolaren ECL-Signale in TTL-Signale umwandelt. Über diesen wird die Programmierung des Wortgenerators zur Ansteuerung von Verstärkern, Modulatoren, der DDS[3], der Demodulatoren und (wenn dies benötigt wird) von anderen Geräten weitergegeben. Zeitkritische Phasen und Amplitudenänderungen, wie sie in Multipulsfolgen vorkommen, werden über separate ECL-TTL-PODs direkt an die DDS weitergegeben. Die DDS und der RF-Synthesizer werden von einer Master-Clock (MC) phasenstabil synchronisiert. Die von den Modulatoren erzeugten Pulse werden an die Verstärker weitergegeben. Genauere Details zu den Modulen sind den folgenden Abschnitten zu entnehmen.

[2]ECL: emitter coupled logic, TTL: transistor transistor logic
[3]Hier nur 1 Steuerbit.

Der X-Modulator

Die Modulatoren dienen dazu, aus der kontinuierlichen RF der Synthesizer definierte Pulse auszuschneiden. Der X-Modulator[4] ist sehr einfach aufgebaut. Er besteht lediglich aus einem schnellen Hochfrequenz-Schalter (HF-Schalter) und einem variablen Abschwächer zur Anpassung der Pulsleistung bei fester DDS-Ausgangsspannung. Aufgrund des einfachen Aufbaus ist der X-Modulator mit dem X-Demodulator in ein Gehäuse eingebaut. Abbildung 3.7 (Seite 40) stellt den internen Aufbau beider schematisch dar. Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Bauteile werden in Tabelle A.4 (Seite 100) aufgeführt. Mit dem X-Modulator können Pulse bis zur maximalen Frequenz (s. Kapitel 3.1.2) des zugehörigen DDS realisiert werden. Mit den 120 MHz Bandbreite kann er im Bezug auf den $7,05\ T$ Magneten als breitbandig angesehen werden. Frequenzfilter sind nicht nötig, da das Ausgangssignal des DDS keine signifikanten Störungen zeigt. Alle Frequenz- und Phasenänderungen werden direkt über den DDS vorgenommen, was die Präzision der relativen Pulsphasen gegenüber der Verwendung analog generierter Quadraturphasen enorm erhöht.

Der ^{1}H-Modulator

Wie aus Abschnitt 3.1.1 hervorgeht, ist der ^1H-Kanal des Spektrometers auf dem ZF-Konzept aufgebaut. Dieser Aufbau ergibt sich im Wesentlichen aus der beschränkten Bandbreite der zur Verfügung stehenden DDS. Diese können bis zu 120 MHz ausgeben, die Resonanzfrequenz von Protonen bei dem hier verwendeten Magneten liegt aber bei etwa 300 MHz. Um dennoch alle Möglichkeiten des DDS zu nutzen, wurde für den Protonenkanal das ZF-Konzept gewählt, wobei ein DDS als ZF-Quelle dient. Dies hat den Vorteil, dass während einer Pulsfolge alle Manipulationen bezüglich Phase, Amplitude und Frequenz der Pulse auf der ZF, d.h. über den DDS, erfolgen können. Desweiteren können ^{1}H-Modulator und ^{1}H-Demodulator auf die entsprechende ZF optimiert werden.
Der schematische innere Aufbau des ^1H-Modulators kann Abbildung 3.3 entnommen werden. Direkt am Eingang des ^1H-Modulators befindet sich der *single sideband upconverter*. In diesem wird die vom Rhode&Schwarz (R&S) Synthesizer (s. Kapitel 3.1.2) kommende RF zunächst mit Hilfe eines $0°/90°$-Leistungsteilers aufgespalten. Die Frequenz der RF (290 MHz) entspricht der um die ZF (10 MHz) verringerten Resonanzfrequenz (300 MHz). Die aufgeteilte RF wird mit den um $90°$ phasenverschobenen ZF des DDS gemäß Abbildung 3.3 gemischt, die Produkte werden danach kombiniert. Als Ergebnis der single sideband upconversion erhält man mit

$$\sin \omega_{RF} t \cdot \cos \omega_{ZF} t + \cos \omega_{RF} t \cdot \sin \omega_{ZF} t = \sin \left(\omega_{RF} t + \omega_{ZF} t \right)$$

die dem Kern entsprechende Resonanzfrequenz. Diese wird im Folgenden verstärkt und von einem HF-Schalter zu RF-Pulsen zerschnitten. Die so erzeugten Pulse werden durch einen

[4] Im folgenden wird der ^{13}C-Kanal allgemeiner als X-Kanal bezeichnet. Damit soll zum Ausdruck kommen, dass er breitbandig ist.

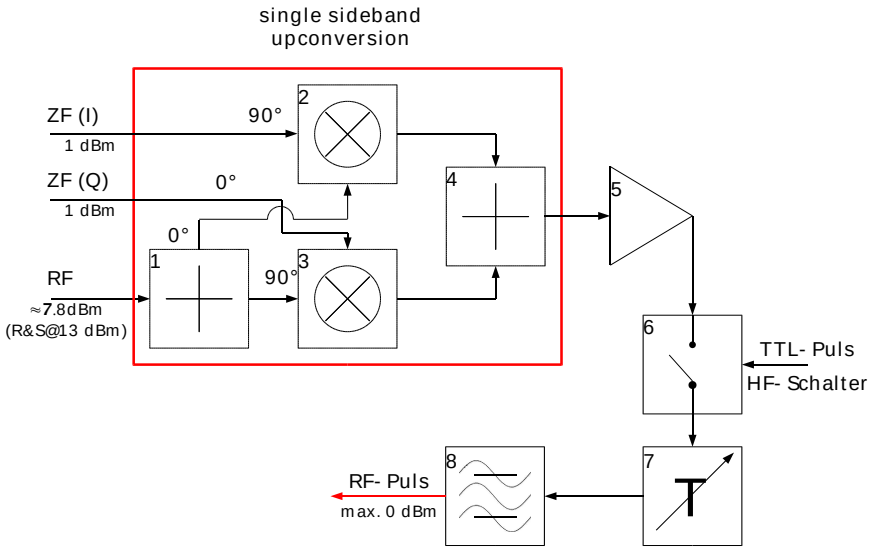


Abb. 3.3: *Der ^1H-Modulator. Die wichtigsten Eigenschaften der nummerierten Bauteile können Tabelle A.4 (Seite 100) entnommen werden.*

variablen Abschwächer geleitet. Da die verwendeten Mischer und Leistungsteiler nicht wie ideale Bauteile funktionieren, erhält man nicht nur Frequenzen, die $\omega_{RF} + \omega_{ZF}$, sondern auch solche, die $\omega_{RF} - \omega_{ZF}$, ω_{RF} und ω_{ZF} entsprechen. Deren Anteile lassen sich durch die passende Wahl der ZF-Pegel minimieren und werden durch einen schmalbandigen Bandpassfilter aus dem Pulsspektrum gefiltert. Aus Tabelle A.4 (Seite 100), die die wesentlichsten Eigenschaften der verwendeten Bauteile enthält, geht hervor, dass die Bandbreite des ^1H-Modulators nur durch den Bandpass am Ausgang und den 0/90°-Leistungsteiler beschränkt ist. Alle anderen Bauteile sind ausreichend breitbandig im Bezug auf die vorliegende Magnetfeldstärke und die damit verbundenen Kernspinresonanzfrequenzen.

Die Endstufen

Zur Verstärkung der RF-Pulse stehen zwei Endstufen der Firma Dressler zur Verfügung. Für den Protonenkanal wird der Typ LPPA 3004 benutzt, für den X-Kanal der Typ LPPA 13010. Sie verfügen über ein blanking, das es ermöglicht, ihre Ausgänge nur beim Senden zu öffnen, was das Rauschen während der Detektion verringert. Desweiteren haben beide Verstärker kurze Schaltzeiten[5], wodurch sie sich für Multipuls-Anwendungen eignen. Weitere Daten, speziell die Bandbreiten und Pulsleistungen, sind Tabelle A.2 (Seite 99) zu entnehmen.

[5] 10-90%: 0,5 μs, 90-10%: 0,1 μs

3.1.2 Die Synthesizer und deren Synchronisation

Als Synthesizer kommen DDS-Chips auf Evaluationsboards von Analog Devices (AD 9854/-PCB), mit Schnittstellen für den GPIB (*general purpose interface bus*) und einen 16 bit Parallelbus, und der RF-Synthesizer von Rhode&Schwarz (R&S) zum Einsatz. Der R&S-Synthesizer liefert bis zu 16 dBm. Hier wird er mit 13 dBm Ausgangsleistung bei 290 MHz betrieben. Die abgegebene RF-Leistung wird zwischen ^1H-Demodulator[6] und ^1H-Modulator aufgeteilt. Die DDS werden für zeitkritische Einstellungen über die 16 bit Wortgeneratorschnittstelle und für die Grundeinstellungen (z.B. die Frequenz) über GPIB angesprochen.
Beim DDS ist es möglich die Amplituden der beiden Ausgänge I und Q getrennt mit 12 bit digitaler Auflösung zu schalten. Die Frequenz kann mit 48 bit und die Phase mit 14 bit Auflösung verändert werden, wobei die Quadraturausgänge I und Q immer fest um 90° phasenverschoben sind und Frequenzen von bis zu 120 MHz[7] ausgeben. Die Dauer für das Eintreten einer bereits vorher programmierten Änderung liegt zwischen ca. 60 ns (Amplitude) und 250 ns (Frequenz).[8] In speziellen Modi der DDS können z.B. auch Phasen- bzw. Amplitudenrampen gefahren werden oder zwischen programmierten Frequenzen oder Phasen gesprungen werden. Diese Schaltungen werden über den BPSK/FSK/HOLD[9]-Eingang mit Hilfe des Wortgenerators getriggert. Da ein DDS als zentrale ZF-Quelle für den ^1H-Kanal dient und der andere direkt als RF-Quelle des X-Kanals fungiert, können die genannten Möglichkeiten in beiden Kanälen auf die RF-Pulse und die Empfänger angewendet werden. Speziell die hohe digitale Auflösung und Präzision der relativen Pulsphasen des DDS vereinfachen die Durchführung von Multipulsexperimenten enorm (s. Kapitel 3.3).
Die Phasen- und Frequenzsynchronisation der Synthesizer wird durch die Master-Clock gewährleistet. Diese bietet eine um Größenordnungen bessere Kurzzeitstabilität als die 10 MHz-Referenz der Synthesizer.Die Master-Clock stammt von Meinberg Funkuhren.[10] Daten über ihre Stabilität sind in Tabelle A.1 (Seite 99) angegeben.

3.1.3 Der Wortgenerator und seine Steuerfunktionen

Der Wortgenerator steuert die Zeitabfolge des Experiments und somit die Funktionen der Sender und Empfänger. Die Pulsfolgen werden am Computer mit Hilfe eines Text-Interpreters programmiert und über den GPIB an den Wortgenerator gesendet. Ein „Wort“ des Wortgenerators entspricht der Ausgabe eines 16 bit-Musters pro Ausgang für die „Wortdauer“. Aufgrund der 16 bit Verschaltung der insgesamt vier Wortgeneratorausgänge, beträgt die minimale Wortdauer 16 ns, wobei die zeitliche Auflösung der Wortdauer 4 ns beträgt. Für eine verlässliche Ansteuerung der DDS wird in der Praxis eine minimale Wortlänge von 20 ns benutzt. Die Wortfolgen können in drei Schleifenstufen wiederholt werden. Mit der obersten

[6] Die Leistungsteilung findet im ^{1}H-Demodulatorgehäuse statt.
[7] -3 dB-Punkt der Amplitude
[8] Jeweils bei maximalem Systemtakt des DDS.
[9] BPSK: binary phase shift keying, FSK: frequency shaped keying.
[10] Typ: GPS167BGT, Quarz: MQ-OCXO

Schleifenstufe (*main-loop*) wird die gesamte Wortfolge 1-4095-mal oder unendlich oft wiederholt. Desweiteren können 16 mittlere Schleifenstufen (*middle-loops*) definiert werden, die je bis zu 16 Worte (*tables*) enthalten können und 1-4095-mal wiederholt werden können. Die einzelnen *tables* können, als kleinste Einheit der Wortfolge, mit Hilfe der untersten Schleifenstufe (*table-loops*) 1-4095-mal wiederholt werden.
Wie erwähnt, wird ein Wortgeneratorausgang an einen separaten ECL-TTL-POD angeschlossen. Über ihn werden unter anderem die Modulatoren (TTL-Pulse für den HF-Schalter), die Demodulatoren (Empfängereingang (*receiver-gate*)), der Ausgang (*blanking*) der Endstufen, die FSK/BPSK/HOLD-Schaltung des DDS und die Ansteuerung (*trigger*) des Oszilloskops gesteuert.

3.1.4 Duplexer

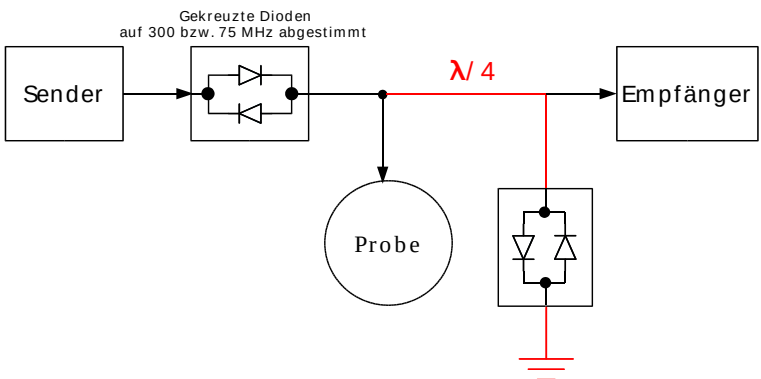


Abb. 3.4: *Der Duplexer*

Der Duplexer sorgt für die Trennung von Sender und Empfänger während der Sende- bzw. der Empfangsphase des Experiments . Sein Aufbau ist Abbildung 3.4 zu entnehmen.
Ist der Sender aktiv, so schaltet die erste Diodenbox aufgrund der hohen Spannung durch. Da die Dioden gekreuzt sind, können beide Halbwellen passieren. Dadurch können die RF-Pulse in die Probe gelangen. Der Schutz des Empfängers wird durch die zweite Diodenbox und das $\lambda/4$-Kabel gewährleistet. Das $\lambda/4$-Kabel transformiert die (wegen der durchgeschalteten Dioden sichtbare) Masse auf hohe Impedanz an seinem eigenen Anfang. Dadurch geht die gesamte Leistung in den Probenkreis. Die Dämpfung des Protonen-Duplexers in Richtung des Empfängers wurde bei 300 MHz für große Pulsleistungen zu (37 ± 1) dB bestimmt. Für den ^{13}C-Duplexer wurden bei 75 MHz und der maximal Leistung der Endstufe (58 ± 1) dB Dämpfung gemessen.

Ist der RF-Puls abgeklungen, verhalten sich beide Diodenboxen, aufgrund der im Vergleich zur NMR-Signalhöhe großen Sperrspannung der Dioden, wie offene Schalter. Die Diodenbox nach den Sender ist zusätzlich, mit Hilfe einer zu den Sperrkapazitäten der Dioden parallel geschalteten Spule, auf die Resonanzfrequenz abgestimmt. Dies verbessert die Dämpfung des Signals in Richtung des Senders noch einmal.

3.1.5 High Power Filter

Zur Trennung der beiden Kanäle stehen je zwei Hoch- und Tiefpässe zur Verfügung, die hohen Pulsleistungen widerstehen. Dabei handelt es sich um Auftragsarbeiten von NMR-Service. Bei einem insertion-loss von weniger als $0,2\ dB$ liegt der Durchlassbereich der Hochpässe bei $280 - 320\ MHz$, der der Tiefpässe zwischen $1 - 130\ MHz$. Der Sperrbereich liegt bei den Hochpässen zwischen $1 - 130\ MHz$ und bei den Tiefpässen zwischen $280 - 320\ MHz$, wobei die Dämpfung bei über 70 dB liegt.

3.1.6 Die Empfangskanäle

Die Empfänger bestehen aus je einem Vorverstärker, den Demodulatoren und einem Oszilloskop, das vom Computer über den GPIB ausgelesen werden kann. Abbildung 3.5 zeigt ein Schema der Empfänger. Die Vorverstärker verstärken das hochfrequente NMR-Signal bevor es in die Demodulatoren kommt. Diese mischen die um die jeweiligen Resonanzfrequenzen liegenden Signale in den Niederfrequenz-Bereich (NF-Bereich) herunter. Die so aufbereiteten Signale können dann vom Oszilloskop akkumuliert werden, um dann zur Speicherung und Auswertung an den Computer weitergegeben zu werden.

Vorverstärker

Als Vorverstärker stehen zwei rauscharme Miteq-Verstärker zur Verfügung. Diese sind speziell auf NMR-Bedürfnisse zugeschnitten. Sie sind bis zu 30 dBm CW oder 15 V_{pp}-Pulsen (von 10 μs Länge) am Eingang geschützt. Zudem haben sie eine kurze Totzeit (Herstellerangabe: nominal 1 μs) nach Übersteuerung am Eingang, die z.B. durch die RF-Pulse hervorgerufen werden kann. In diesem Zusammenhang muss beachtet werden, ab welchem Eingangspegel die Vorverstärker übersteuern. Tabelle A.3 (Seite 99) fasst die Eigenschaften der Vorverstärker zusammen, u. a. auch die maximalen Eingangspegel.

Der ^{1}H-Demodulator

Die in der Probenkopfspule durch die transversale Magnetisierung induzierten Spannungen sind in der Regel in der Größenordnung von μV bis mV. Vom Empfänger müssen diese Spannungen dementsprechend ausreichend und rauscharm verstärkt werden. Beim Aufbau des ^1H- und des X-Demodulators wurde auf ausreichende Signalverstärkung und ein gutes Rauschverhalten geachtet, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten.

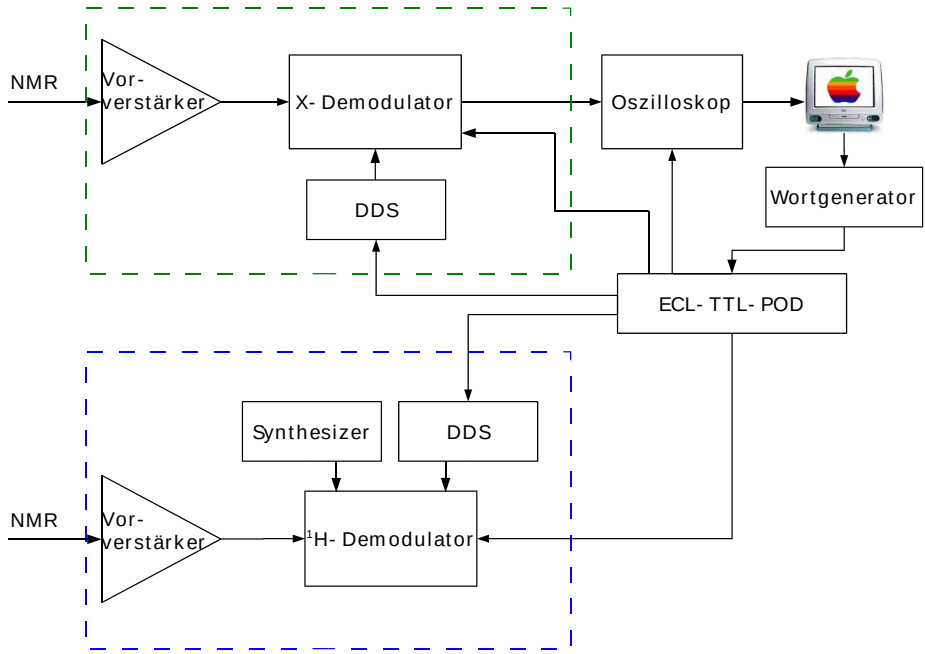


Abb. 3.5: *Die Empfangskanäle*

Ein Blockbild des ^{1}H-Demodulators in ist Abbildung 3.6 dargestellt. Die wesentlichen Eigenschaften, der verwendeten Bauteile, sind in Tabelle A.5 (Seite 101) aufgelistet. Im ^1H-Demodulator wird das NMR-Signal in zwei Stufen heruntergemischt. Bevor es die erste Mischstufe erreicht, wird es durch einen Schalter geleitet. Das gezielte Schalten des NMR-Signals schützt die Bauteile im ^1H-Demodulator einerseits vor den, trotz aller Maßnahmen, noch durchkommenden RF-Pulsanteilen, welche wesentlich größer sind als das NMR-Signal, andererseits reduziert es die Totzeit des ^1H-Demodulators, indem verhindert werden kann, dass dieser übersteuert und sich erholen muss. Nach dem Schalter folgt ein variabler Abschwächer. Dieser gewährt einerseits Schutz für die folgenden Bauteile, wenn er stark dämpft, andererseits kann so ein Signalpegel eingestellt werden, der für die folgenden NF-Verstärker ideal ist. Im Folgenden wird die RF des R&S-Synthesizers mit dem passend abgeschwächten Kernspinresonanz-Signal in den Frequenzbereich um die ZF heruntergemischt. Danach werden Frequenzen, die nicht dem erwünschten NMR-Signal entsprechen, mit einem Bandpass herausgefiltert. Das so aufbereitete Signal wird aufgeteilt und in zwei Mischern mit den ZF I und Q in den NF-Bereich heruntergemischt. Hier erhält man nun die entsprechenden Signale im

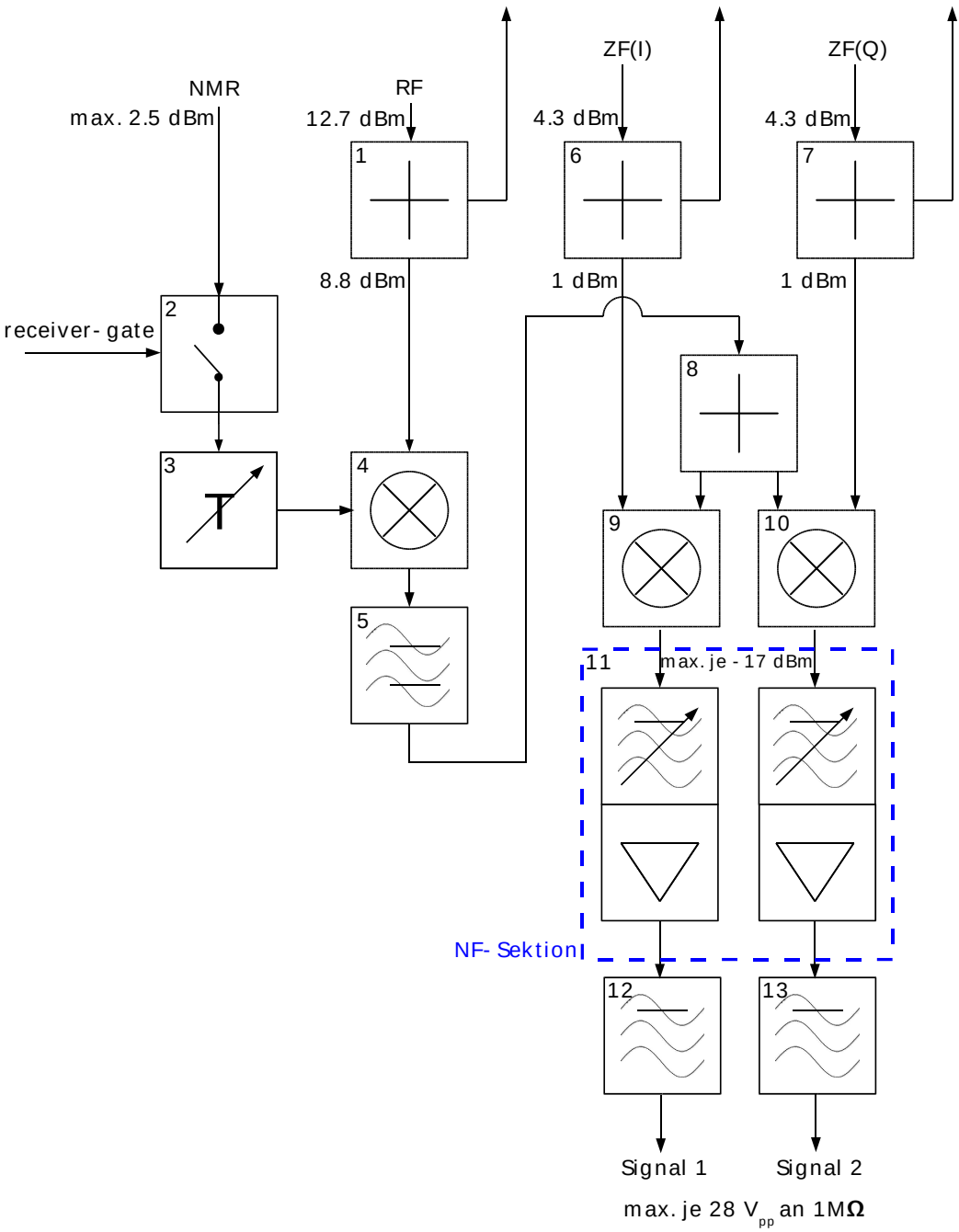


Abb. 3.6: *Der ^{1}H-Demodulator. Die wesentlichen Eigenschaften der verwendeten Bauteile sind in Tabelle A.5 (Seite 101) aufgelistet.*

rotierenden Koordinatensystem (s. Kapitel 2.3). Diese gelangen in die NF-Sektion. Vor den NF-Verstärkern sind in dieser Sektion ein variabler Tiefpass und Bauteile vorgeschaltet, mit denen sich ein Signaloffset beseitigen lässt. Diese Parameter und die Verstärkung lassen sich für beide NF-Verstärker von außen einstellen. Nach erfolgter Einstellung können die FIDs am Oszilloskop mit bis zu 200 MS/s ausgelesen werden.

Der X-Demodulator

Der X-Demodulator ist im Prinzip wie der ^1H-Demodulator aufgebaut, nur dass das Signal in einem Schritt in den NF-Bereich heruntergemischt wird. Der X-Demodulator, der mit dem X-Modulator in einem Gehäuse eingebaut ist, ist in Abbildung 3.7 skizziert. Das NMR-Signal durchläuft, bevor es zum receiver-gate geleitet wird, einen variablen Abschwächer, der die gleiche Funktion wie im ^1H-Demodulator hat. Der weitere Verlauf im Demodulator entspricht dem des ^1H-Demodulators. Die Eigenschaften der im X-Demodulator verbauten Teile sind in Tabelle A.6 (Seite 102) aufgelistet.

3.2 Statischer Doppelresonanzprobenkopf

Im Rahmen der Diplomarbeit ist ein statischer zweikanaliger Probenkopf aufgebaut worden. Die beiden Kanäle sind auf 75 MHz und 300 MHz abstimmbar, was den Kernspinresonanzfrequenzen von ^1H und ^{13}C in einem Magnetfeld von 7,05 Tesla entspricht.
Mit dem Probenkopf sollen Doppelresonanz-Festkörper-NMR-Experimente durchgeführt werden können. Bei diesen wird häufig auf der ^1H-Seite zum Entkoppeln der Spins eine kontinuierliche Radiofrequenz der Größenordnung 100 Watt eingestrahlt, während gleichzeitig auf der ^{13}C-Seite Signale in der Größenordnung μV detektiert werden. Außerdem soll er für Multipuls-NMR-Experimente genutzt werden können.

3.2.1 Probenschwingkreise

Ein NMR-Probenkopf soll im Wesentlichen die Probe im homogenen Bereich des Magnetfeldes B_0 halten, die resonante Anregung der in der Probe enthaltenen Kernspins mit einem magnetischen Wechselfeld und die Detektion ihrer Präzession ermöglichen. Die letzten beiden Punkte sollen nun genauer betrachtet werden.
Aufgrund der kleinen Polarisation der Kernspins sind die durch Induktion in einer Spule zu erwartenden Signale sehr klein [Abr94]. Mit der Gleichgewichtsmagnetisierung (2.26) kann über das Induktionsgesetz die Größenordnung der in einer Spule maximal induzierten Spannung

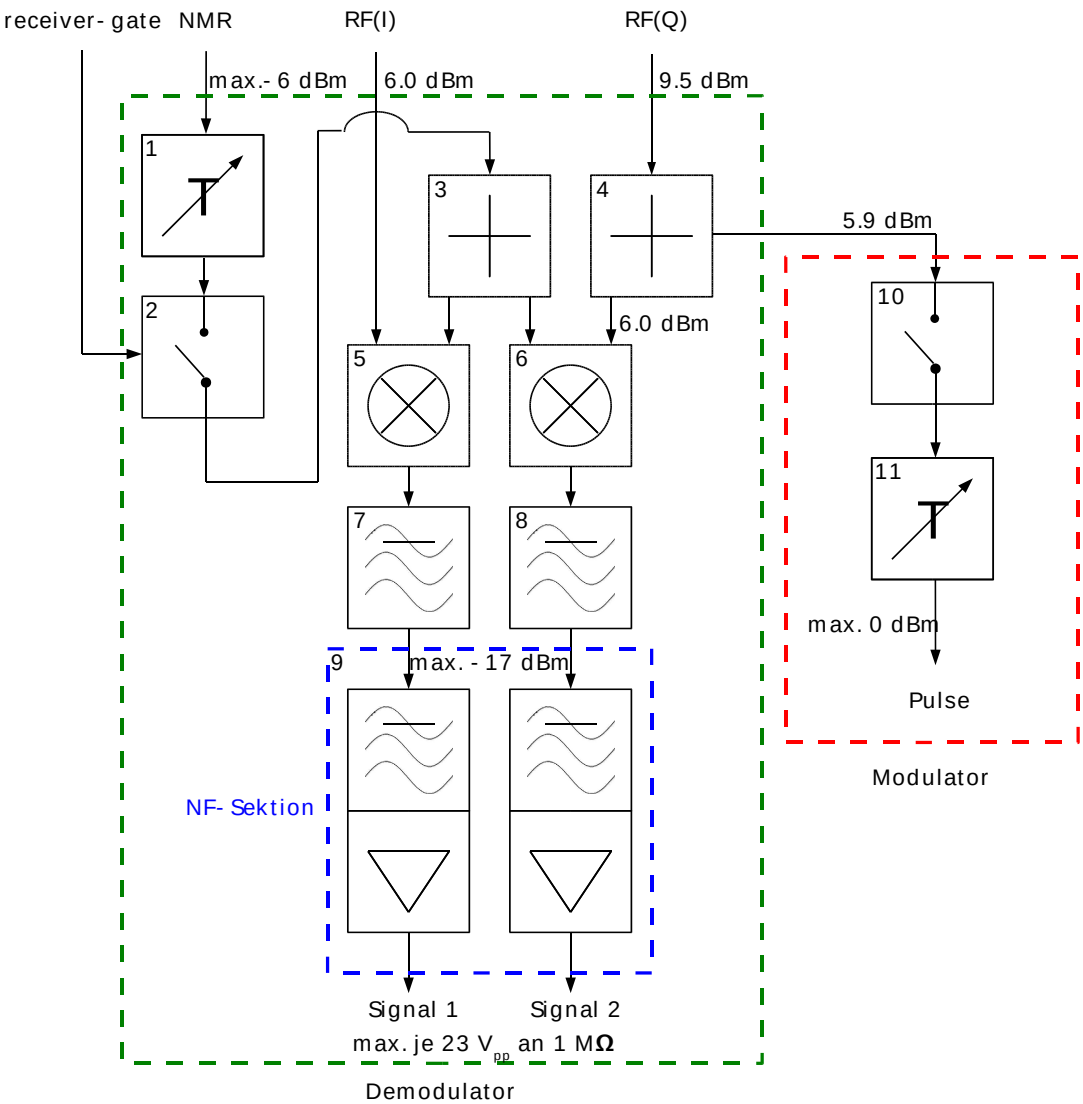


Abb. 3.7: *Der X-Demodulator und -Modulator. Die wesentlichsten Eigenschaften der verwendeten Bauteile des X-Demodulators sind in Tabelle A.6 (Seite 102) aufgelistet. Die Bauteile des X-Modulators sind in Tabelle A.4 (Seite 100) aufgelistet.*

U_{ind} abgeschätzt werden.

$$U_{ind} = n\frac{d\Phi}{dt}, \qquad \Phi_{max} = \mu_0 M_0 A \tag{3.1}$$

Wicklungszahl der Probenspule n, Radius der Spule r, magnetischer Fluss Φ, Querschnittsfläche A

Für die Protonen von Chloroform erhält man über (3.1) etwa $1,3\ mV$. Dabei betragen $I = 1/2$, $T = 293,15\ K$, $B_0 = 7,05\ T$, $n = 7,5$ und $r = 3\ mm$. Aufgrund des um etwa einen Faktor Vier kleineren gyromagnetischen Verhältnisses und der natürlichen Häufigkeit von 1,108% [Bov69], erhält man für das in der NMR detektierbare Kohlenstoff-Isotop ^{13}C lediglich einen Wert von $0,2\ \mu V$. Um derart kleine Signale wesentlich empfindlicher zu detektieren, nutzt man Resonanzschwingkreise. Bei diesen wird die Spannung der Probenspule um die Wurzel der Güte Q des Schwingkreises erhöht [DeM71], [Abr94]. Die Höhe der Güte wird durch die Verluste der Bauteile begrenzt. Experimentell kann die Güte über die Bandbreite der Resonanz bestimmt werden,

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{Q}\ , \tag{3.2}$$

wobei die Bandbreite $\Delta\nu$ über den Abfall der Leistung auf die Hälfte der maximalen Leistung definiert ist [Ros92]. Sowohl die Stärke des von der Probenspule L_0 erzeugten B_1-Feldes als auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Probenstabs ist proportional zur Quadratwurzel der Güte [Dot96a], [FR81]. Das theoretisch erreichbare B_1-Feld bei gegebener Treiber-Leistung lässt sich aus der magnetischen Feldenergie der Spule berechnen. Nimmt man eine ideale Spule an, innerhalb derer das Magnetfeld homogen ist und außerhalb derer es verschwindet, erhält man im rotierenden Koordinatensystem:

$$B_1 = \sqrt{\frac{\mu_0 PQ}{V\omega_0}}. \tag{3.3}$$

Die Güte des gebauten Probenkopfes liegt in der Größenordnung 100 (s. auch Tabelle 3.1). Dies stellt einen Kompromiss zwischen hohem B_1-Feld auf der einer Seite und dem durch Nachschwingen des Probenschwingkreises verursachten Anteil τ_{dp} der Totzeit auf der anderen Seite dar. Nach einer sprunghaften Anregung schwingt der Resonanzkreis für den hier erfüllten Fall schwacher Dämpfung $Q > 1/2$ gemäß

$$\tau_{dp} \propto \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{2Q}\right) \tag{3.4}$$

nach [KSW00]. Die zur Anregung genutzten Verstärker besitzen eine Ausgangsimpedanz von 50 Ω und stellen Leistungen von bis zu $2\ kW$[11] zur Verfügung. Damit diese Leistung effektiv in ein B_1-Feld umgesetzt wird, müssen Reflektionen minimiert werden indem die Gesamtimpedanz des Probenschwingkreises ebenfalls auf 50 Ω gebracht wird. Diese Impedanzanpassung

[11] gemessen bei 75 MHz

(match) kann mit einem zusätzlichen passiven Element erreicht werden. Die Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigen zwei mögliche Schaltungen [DeM71], die im Probenkopf benutzt wurden. Der match-Kondensator C_M und die match-Spule L_M sind so zu wählen, dass der jeweilige

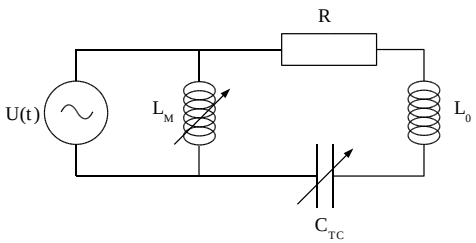


Abb. 3.8: *Serienschwingkreis mit match-Spule L_M und tune-Kondensator C_{TC}.*

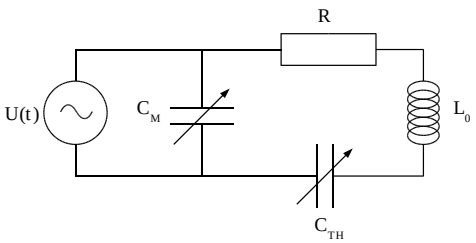


Abb. 3.9: *Serienschwingkreis mit match-Kondensator C_M und tune-Kondensator C_{TH}.*

Gesamtwiderstand $Z_{ges} = R_i = 50\ \Omega + i \cdot 0$ beträgt. Durch Lösen des Gleichungssystems

$$Re(Z_{ges}) = R_i \qquad \wedge \qquad Im(Z_{ges}) = 0 \tag{3.5}$$

erhält man für L_M, C_{TC} bzw. C_M, C_{TH}, wobei die Kondensatoren C_{Tx} im Wesentlichen die Resonanzfrequenz der Schwingkreise bestimmen (tune),

$$L_M = \frac{R_i}{\omega\sqrt{\frac{R_i}{R} - 1}} \qquad\qquad C_M = \frac{\sqrt{\frac{R_i}{R} - 1}}{\omega R_i} \tag{3.6}$$

$$C_{TC} = \frac{L_0 - \sqrt{\frac{R(R_i - R)}{\omega^2}}}{R^2 - RR_i + (\omega L_0)^2} \qquad\qquad C_{TH} = \frac{L_0 + \sqrt{\frac{R(R_i - R)}{\omega^2}}}{R^2 - RR_i + (\omega L_0)^2}. \tag{3.7}$$

Vor Beginn des Probenstabaufbaus kann mit (3.6) und (3.7) abgeschätzt werden, ob es möglich sein wird die Schwingkreise aufzubauen. Von der Berechnung sollte man sich nur die zu erwartenden Größenordnungen erhoffen, da eine genaue Berechnung mit sehr vielen schlecht abwägbaren Einflüssen behaftet ist (s. auch Kapitel 3.2.3). Dazu gibt man R_i und ω vor und schätzt R und L_0 ab. Bei einem Serienschwingkreis liegt R typischerweise bei 1 Ω oder weniger [Dot96a]. Die Induktivität einer Zylinder-Spule lässt sich über

$$L = \frac{n^2 D^2}{3.5D + 4l}\ , \tag{3.8}$$

Induktivität in μH, Wicklungszahl n, Durchmesser D in cm, Spulenlänge l in cm,

abschätzen [DeM71]. Werden die Werte für L_M, C_{TC} bzw. C_M, C_{TH} sehr klein, wird es auf Grund von Streukapazitäten bzw. Induktivitäten (s. Kapitel 3.2.3) nicht möglich sein, den Schwingkreis in der berechneten Konfiguration aufzubauen und es sollte eine andere Schaltung probiert werden. Erhält man große Werte, werden im Allgemeinen auch die Bauteile größer, so dass diese evtl. nicht mehr in das Probenkopfgehäuse eingebaut werden können. Mit $R_i = 50\ \Omega$, $R = 1\ \Omega$, den Spulendimensionen aus Tabelle A.7 (Seite 103) für L_0 und den Resonanzfrequenzen $300,04$ bzw. $75,45\ MHz$ erhält man

$$L_M \approx 0,02\mu H \qquad C_M \approx 74,26pF \tag{3.9}$$

$$C_{TC} \approx 3,05pF \qquad C_{TH} \approx 0,20pF. \tag{3.10}$$

Berücksichtigt man die zusätzliche Beschaltung in Abbildung 3.12 sind die berechneten Werte nicht sehr weit von den beim Aufbau angepassten Werten entfernt.

Kanaltrennung

Um Doppelresonanzexperimente durchführen zu können müssen simultan zwei Radiofrequenzen auf die Probe eingestrahlt werden können. Dies lässt sich z.B. mit zwei Schwingkreisen, die senkrecht zueinander stehende Spulen besitzen, realisieren. Dies impliziert ein geringes Übersprechen zwischen den beiden Kanälen. Dieser Vorteil geht aber häufig durch eine kapazitative Kopplung der zu Gunsten eines großen Füllfaktors räumlich nah aneinander liegenden Spulen verloren [CHW76]. Bei Multipuls-NMR-Experimenten ist die Homogentität des von der Probenspule erzeugten B_1-Feldes wichtig. Möchte man CP-Experimente durchführen, muss die Hartman-Hahn-Bedingung (s. Gleichung 2.87) über das ganze Probenvolumen erfüllt sein. Dies wird bei zwei unterschiedlichen Spulen schwierig zu erfüllen sein. Aus diesen Gründen wird eine einzige Spule zur Anregung und Detektion der Probe benutzt. Der gebaute Pro-

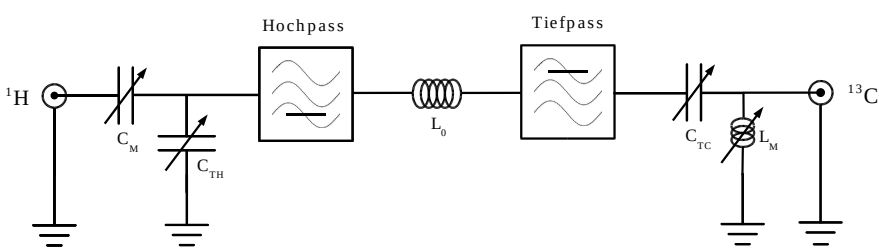


Abb. 3.10: *Prinzip der Kanaltrennung*

benkopf soll primär für ^{13}C und ^{1}H-Kerne benutzt werden. Ihre Frequenzen sind um etwa 3/4 der ^{1}H-Resonanzfrequenz, hier also 225 MHz, getrennt. Durch die große Differenz der Resonanzfrequenzen ist es einfach möglich die Spule mit einem Kondensator großer und einem kleiner Kapazität zu einem Schwingkreis mit zwei Resonanzfrequenzen zu verschalten, wobei der Einfluss der einen Kapazität auf die Resonanz der anderen gering ist. Häufig werden die ^{13}C-Kerne, durch CW-Entkopplung mit mehreren 100 Watt Leistung auf der ^{1}H-Resonanzfrequenz, von den ^{1}H-Kernen entkoppelt (s. Kapitel 2.6.1). Um den zur Detektion genutzten Kleinsignalverstärker der ^{13}C-Seite nicht zu übersteuern bzw. zu zerstören, muss die ^{1}H-Radiofrequenz aus dem Spektrum des ^{13}C-Kanals gefiltert werden. Eine prinzipielle Anordnung zeigt Abbildung 3.10. Der Hochpass auf der ^{1}H-Seite ist durchlässig für die ^{1}H-Resonanzfrequenz, die wiederum den Tiefpass auf der ^{13}C-Seite nur stark gedämpft passiert. Auf der ^{13}C-Seite ist das Verhalten analog.
Diese Trennung kann auch durch Bandpässe bzw. Bandsperren erfolgen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die Impedanz in Resonanz bei einem Serienschwingkreis sehr klein und bei einem Parallelschwingkreis sehr groß wird [HH86].

$$\text{Serienschwingkreis:} \quad Z_{SLC} = \imath\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right),\ \omega \to \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} : Z_{SLC} \to 0 \tag{3.11}$$

$$\text{Parallelschwingkreis:} \quad Z_{PLC} = \frac{\imath}{\left(\frac{1}{\omega L} - \omega C\right)},\ \omega \to \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} : Z_{PLC} \to \infty \tag{3.12}$$

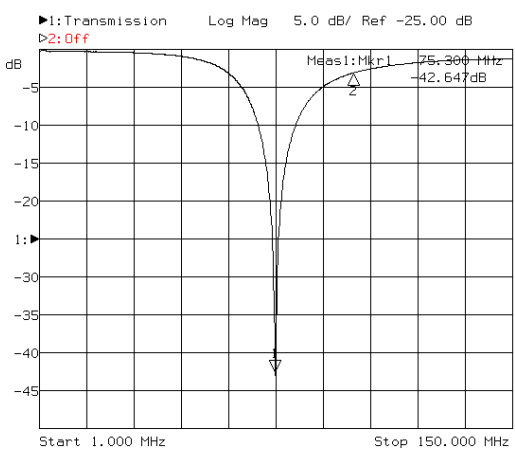


Abb. 3.11: *Logarithmische Darstellung des Durchlassverhaltens der in Abbildung 3.12 grün gekennzeichneten Bandsperre. Die Resonanzfrequenz, des zugehörigen Serienschwingkreises, ist mit* $\overset{1}{\nabla}$ *gekennzeichnet.*

Auch hier begrenzen die Verluste die Güte, die die Bandbreite bestimmt. Abbildung 3.11 zeigt

exemplarisch das Verhalten des in Abbildung 3.12 grün gekennzeichneten Serienschwingkreises vor Einbau in den Probenstab, bei äquivalenter Verschaltung zu Abbildung 3.12.

3.2.2 Probenkopfaufbau

Ein Schema des Probenkopfes ist in Abb 3.12 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung

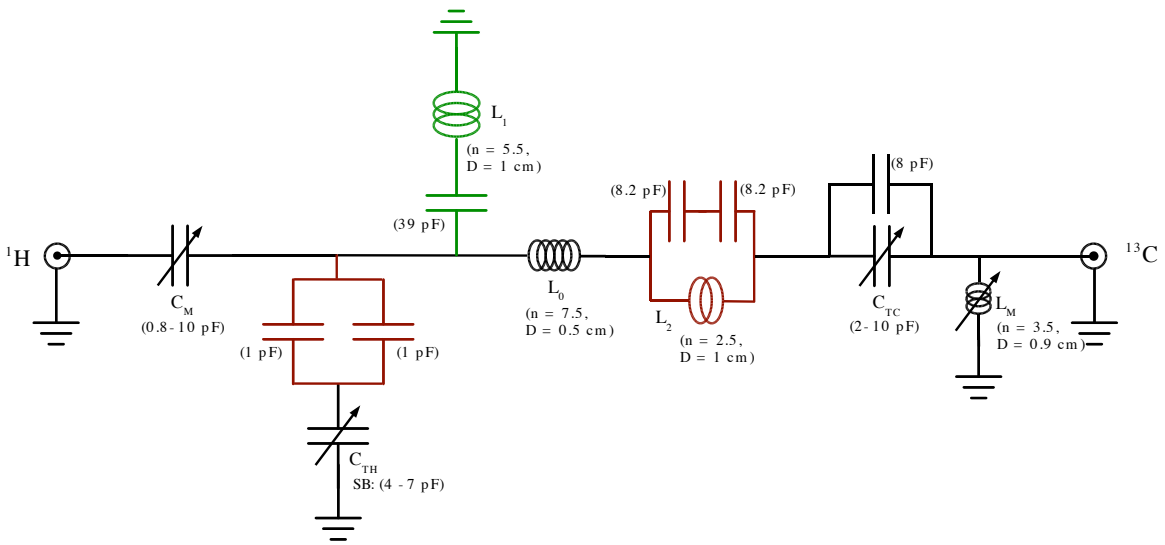


Abb. 3.12: *Schaltungsschema des Probenkopfs. Zur Kanaltrennung wird ein Serienschwingkreis (grün) und ein Parallelschwingkreis (rot) verwendet. Die Eigenschaften der verwendeten Bauteile werden in Tabelle A.7 (Seite 103) aufgelistet.*

ist der ^1H-Anschluss des Probenkopfs zu erkennen. Diesem folgt ein Kondensator mit variabler Kapazität C_M, der vorwiegend für die 50 Ω-Impedanzanpassung des ^1H-Schwingkreises zuständig ist. Der hauptsächlich für die Abstimmung der Resonanzfrequenz verantwortliche Kondensator C_{TH} musste mit 2 parallel verschalteten Festwertkondensatoren von je 1 pF in Serie geschaltet werden, um bei 300 MHz mit der Probenspule L_0 eine Resonanz zu erzeugen. Der Kondensator C_{TH} ist ein zylindersymmetrischer Eigenbau-Kondensator. Er lässt sich durch heraus- bzw. hineinschieben des Teflon-Dielektrikums von ca. $4 - 7$ pF verstellen. Als Probenspule L_0 wird eine selbstgewickelte Spule aus 1.5 mm starkem versilbertem Kupferdraht verwendet. Um die am ^1H-Eingang eingestrahlte RF vom ^{13}C-Teil des Probenkopfes fernzuhalten folgt der Probenspule in Richtung des ^{13}C-Anschlusses ein auf die ^1H-Resonanzfrequenz abgestimmter Parallelschwingkreis. Dieser entspricht in Resonanz nach (3.12) einen großem Widerstand wodurch die ^1H-RF in Richtung des ^{13}C-Probenkopfteiles stark abgeschwächt wird. Dieselbe Aufgabe hat der in der Abbildung grün dargestellte Seri-

enschwingkreis, der im Resonanzfall nach (3.11) einem sehr kleinen Widerstand entspricht. Er ist auf die ^{13}C-Resonanzfrequenz abgestimmt, so dass die ^{13}C-RF über ihn bevorzugt auf die Masse abgeleitet wird.
Zur Abstimmung der ^{13}C-Seite auf 50 Ω dient die variable Impedanz L_M. Sie ist durch eine Spule, die aus 1 mm starkem lackiertem Kupferdraht gewickelt ist, gegeben und wird durch Ein- bzw. Ausdrehen einer Kupferschraube in ihre Wicklung, ohne elektrischen Kontakt, verstellt. Zur Abstimmung des ^{13}C-Kanals auf 75 MHz wird auf der ^{13}C-Seite der Kondensator C_{TC} verwendet. Diesem wurden zur Erhöhung der Kapazität ein Festwertkondensator mit 8 pF parallel geschaltet.
Für die Zuleitungen im Probenstab wurden 50 Ω-Semirigid-Kabel verwendet, die an N-Anschlüsse gelötet sind. Es wurde darauf geachtet, dass alle im Probenkopf verwendeten Teile nicht-magnetisch bzw. nicht-magnetisierbar sind.
Tabelle A.7 (Seite 103) führt die verwendeten Kondensatoren mit Kapazität und Durchschlagsfestigkeit und die Daten der gewickelten Spulen auf.
Der mechanische Aufbau des Grundgerüstes basiert auf einer schon mehrfach von den Werkstätten gefertigten und verwendeten Konstruktion, die zuvor mit den Erfahrungen aus dem Aufbau eines Einkanal-Probenkopfes für 300 MHz modifiziert worden ist[12]. Im Wesentlichen besteht das Grundgerüst aus einem durch mehrere Kupferebenen segmentierten zylindrischen Aufbau, der nach aussen hin mit einem Aluminiumrohr abgeschirmt wird. Weiter sind einige Teflonbauteile, vorwiegend als isolierende Halterungen, verwendet worden. Weitere Details zum mechanischen Aufbau sind der Abbildung 3.13 zu entnehmen. Als Besonderheit wurde in den Probenkopf eine sog. Pickup-Spule eingebaut. In Abbildung 3.13 ist ein schwarzes Kabel zu erkennen welches in der Pickup-Spule und an einem Temperatursensor endet. Mit der Pickup-Spule, die durch ein abgeschnittenes und kurz abisoliertes 50 Ω-Kabel gegeben ist, kann das Feld der Probenspule detektiert werden (siehe auch Kapitel 3.3). Der Temperatursensor[13] ist zur Bestimmung der Probentemperatur gedacht, wobei die Position des Sensors relativ zur Probe zu berücksichtigen ist.

3.2.3 Detaillösungen im Probenkopfaufbau

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, wurde versucht, den Probenstab so einfach wie möglich aufzubauen. Dadurch sind die Einfüsse der verwendeten Elemente besser zu verstehen und können gezielt manipuliert werden. Im Folgenden soll auf einzelne Probleme und deren Lösungen im gebauten Probenkopf eingegangen werden.

[12] Es wurden einige Bohrungen und Gewinde an die vorhandenen Kondensatoren angepasst. Die Zeichnungen sind im Konstruktionsbüro unter dem Auftragsdatum 10/01/03, Zeichen: e3 933 11 02 2 bzw. 30/11/03, zu finden.
[13] Siehe Tabelle A.7 (Seite103)

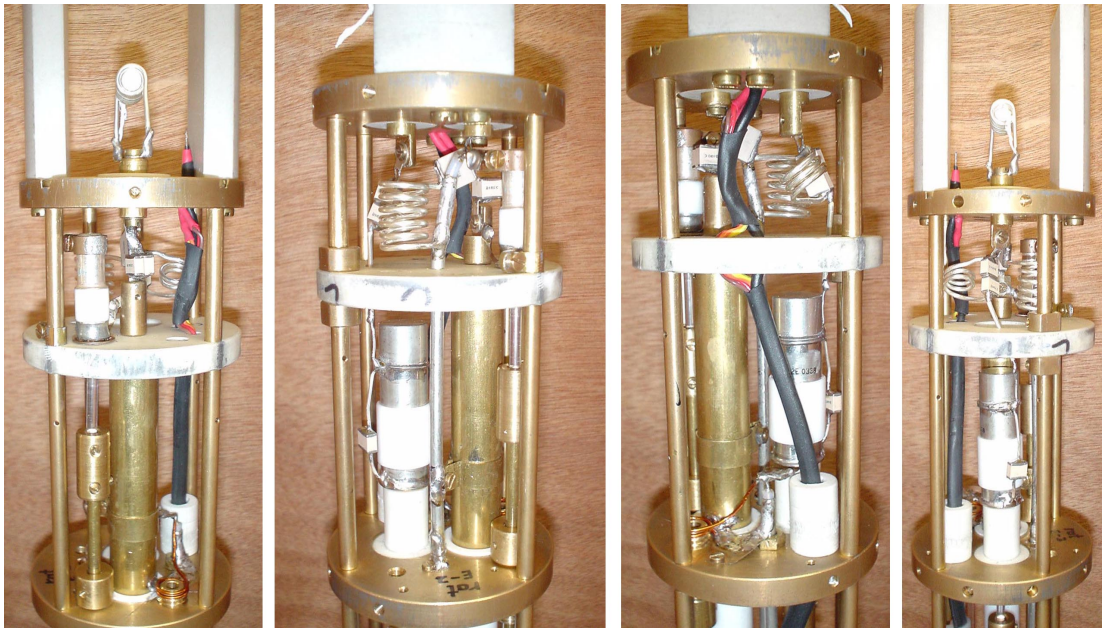


Abb. 3.13: *Mechanischer und elektrischer Aufbau des Probenkopfs*

Streukapazitäten und Induktivitäten

Ein grundsätzliches Problem im realen Aufbau sind Streukapazitäten und unerwünschte Induktivitäten, die im Prinzip durch alle vorhandenen Bauteile erzeugt bzw. beeinflusst werden können. Werden die Streukapazitäten bzw. Induktivitäten von der Größe vergleichbar mit oder größer als die der verwendeten Bauteile, wird es schwierig bis unmöglich den Probenstab kontrolliert aufzubauen. Speziell die Gruppen des Probenkopfes, die baulich über einen größeren Teil des Probenstab verteilt sind, wie z.B. die jeweiligen Kondensatoren und die Probenspule, bereiten hier teilweise große Schwierigkeiten. Bei ihnen ist die Zahl der einflussnehmenden Streukapazitäten bzw. Induktivitäten größer. Der ^1H-Resonanzschwingkreis bereitet in diesem Zusammenhang mehr Schwierigkeiten als der ^{13}C-Schwingkreis, da bei letzterem die verbaute Kapazität wesentlich größer ist. Aus diesem Grund konnte der C_{TC}-Kondensator ohne Probleme weiter von der Probenspule entfernt eingebaut werden als der C_M-Kondensator. Der C_{TH}-Kondesator musste, da er recht groß ist, in der gleichen Ebene wie der C_{TC} -Kondensator verbaut werden. Ihm mussten 2 pF in Serie geschaltet werden, was zur Folge hat, dass der gesamte Tuning-Bereich, der durch die Kombination der 2 pF und seinem Variationsbereich von ca. 3 pF gegeben ist, sehr eingeschränkt wurde. Hier wäre ein kleinerer Einfluss parallel geschalteter Streukapazitäten wünschenswert.
Diesen Problemen kann man durch gute Masseverbindungen der Zuleitungen zum Proben-

kopfgerüst, und kurze, möglichst sternförmige Masseverbindungen der Zuleitungen zu den verwendeten Bauteilen begegnen. Die Masseverbindung der Zuleitungen zu den Kupfertrennscheiben des Probenkopfgerüsts wurde bei der ^1H-Zuleitung durch Anlöten eines Blechstücks an den Außenleiter des Semirigid-Kabels und festschrauben desselben an die Kupfertrennscheibe bewerkstelligt (s. Abb. 3.13, 2. Bild von links, unten). Ein direktes Anlöten an die Kupfertrennscheiben ist sehr schwierig, da Kupfer die Wärme des Lötkolben zu gut ableitet. Im Falle der ^{13}C-Zuleitung wurde eine Klemmverbindung getestet. Das Kabel führt durch ein mit Gewinde versehenes Loch der Kupfertrennscheibe. Dadurch konnte eine passend hohl gebohrte und längs angesägte Schraube, über das Kabel geführt, in die Trennscheibe eingeschraubt werden. Die Bohrung der Schraube ist einige Zehntelmillimeter kleiner als der Kabeldurchmesser. Beim Einschrauben wird die leicht aufgespreizte Schraube wieder auf ihren normalen Durchmesser gebracht und das Kabel über eine große Kontaktfläche gequetscht (s. Abb. 3.13, 3. Bild von links, unten).
Besonders wichtig waren die in Abbildung 3.14 rot eingekreisten Masseverbindungen. Bevor

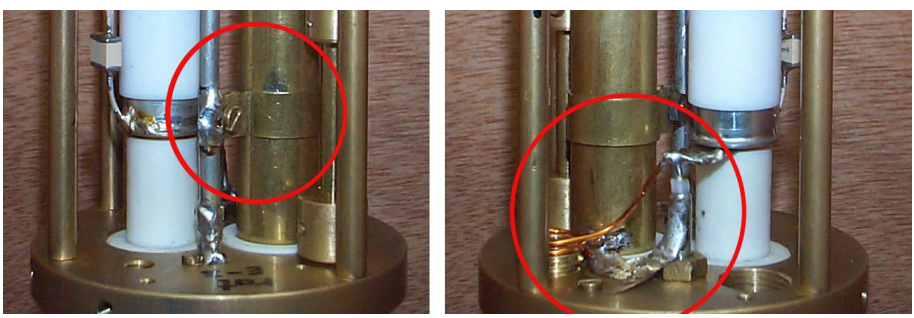


Abb. 3.14: *Wichtige Masseverbindungen*

die Verbindungen der rechten Abbildung miteinander verknüpft wurden, war das Tuning und Matching der beiden Kanäle voneinander abhängig. Hier werden alle Massen der unteren Hälfte von Abbildung 3.12 räumlich nah und sternförimg verbunden. Bei der Verbindung des Außenkontaktes von C_{TH} (Abbildung 3.14 links) ist außerdem die Position entlang des Außenleiters wichtig. Durch Verschieben der Klemmschelle wird die ^1H-Resonanz verschoben. Dies deutet auf die hier stark einflussnehmenden Streukapazitäten und Induktivitäten hin.
Einen weiteren beim Bau zu berücksichtigenden Einfluss durch Streukapazitäten hat die äußere Hülle des Probenkopfes. Im Wesentlichen verschieben sich beim Aufsetzen der Aussenhülle die Resonanzen um einige 100 kHz. Die Verschiebung ist immer ähnlich groß und vereinfacht so den Aufbauprozess, da nicht immer die Hülle aufgesteckt und angeschraubt werden muss sobald man eine kleine Änderung vorgenommen hat.

Abstimmbarkeit

Damit eine Anpassung der Resonanz an verschiedene Proben, die im Allgemeinen verschiedene Suszeptibilitäten haben und somit die Resonanzfrequenz des Schwingkreises ändern, möglich ist, wurden variable Kondensatoren und Induktivitäten benutzt. Diese erzeugen mit der festen Induktivität L_0 der Probenspule die gewünschten Resonanzen und passen den Widerstand an den Wellenwiderstand der Zuleitungen an.

Auf der ^1H-Seite konnten sowohl für das Matching als auch für das Tuning variable Kondensatoren verwendet werden. Da dem Selbstbau-Tuning-Kondensator 2x 1 pF in Serie geschaltet werden mussten ist der Verstellbereich auf der ^1H-Seite auf etwa 1 MHz begrenzt und somit recht schmalbandig. Das Matching mit dem kommerziellen Kondensator funktioniert sehr gut und bietet viel Freiheit beim Abstimmen des Probenkopfs. Die Dimensionierung der Probenspule, der zusätzlich angebrachten Kondensatoren und auch der Bandsperren wurde iterativ so ausgewählt, dass $300,04$ MHz bei 50 Ω in etwa mit den Mittelstellungen der Kondensatoren auf der ^1H-Seite erreicht werden.

Auf der ^{13}C-Seite wurde die Beschaltung so gewählt, dass 75 MHz im oberen Drittel des Verstellbereichs der Abstimmelemente liegen. Der kommerzielle Kondensator C_{TC} erlaubt ein Tuning von ca. $60 - 80$ MHz. Das Matching wird von der selbst gewickelten Spule L_M ermöglicht. Ihre Induktivität wird durch kontaktloses Eindrehen einer Kupferschraube in die Wicklung verändert. Die Spule wurde mit Hilfe des Gewindes derselben Schraube gewickelt, wodurch die Schraube dem Kupferdraht der Spule beim Eindrehen sehr nahe kommt. Die gegenläufig induzierten Ströme in Schraube und Spule reduzieren die Induktivität der Spule. Die selbst auf Masse liegende Schraube wird von der auf Masse liegenden Seite der Spule eingedreht, um den kapazitativen Effekt der Schraube zu minimieren [DIE81].

Betrachtet wurde das Verhalten des Probenkopfs mit Hilfe des Netzwerkanalysators. Abbildungen 3.15 bis 3.18 geben den Frequenzgang und das Smith-Diagramm für die ^1H-Seite wider, Abbildungen 3.19 bis 3.22 entsprechend für die ^{13}C-Seite. Die Frequenzgänge sind jeweils logarithmisch dargestellt und zeigen das Verhalten bei minimaler, maximaler und der jeweiligen Kernresonanzfrequenz. Aus den Abbildungen 3.15-3.17 und 3.19-3.21 lassen sich die Güten Q (3.2) der Schwingkreise ablesen. Tabelle 3.1 führt die gemessenen Güten des Probenstabs auf.

Das Smith-Diagramm stellt eine polare Darstellung des komplexen, auf den Wellenwiderstand normierten, Reflektionsfaktors in Abhängigkeit der Frequenz dar [Ros92]. Geschlossene Kreise (gestrichelt) in Abbildungen 3.18 und 3.22 sind Punkte mit konstantem Realteil der komplexen Impedanz. Die gestrichelten Kreisbögen sind dagegen Stellen mit konstantem Imaginärteil der Impedanz, wobei die obere Hälfte positive Werte wiedergibt, die untere negative. Im Smith-Diagramm lässt sich also ablesen, ob sich der Schwingkreis im interessierenden Frequenzbereich induktiv (obere Halbebene) oder kapazitativ (untere Halbebene) verhält. Mit dieser Information lassen sich beim Aufbauprozess gezielt Veränderungen vornehmen.

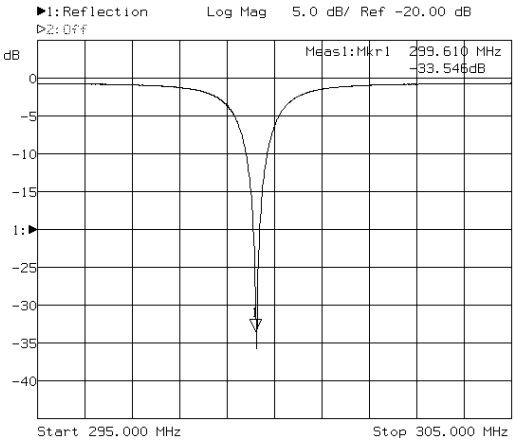


Abb. 3.15: *Reflektion der ^1H-Seite, untere Grenze der Abstimmbarkeit $\nu_{min} = 299,6\ MHz$.*

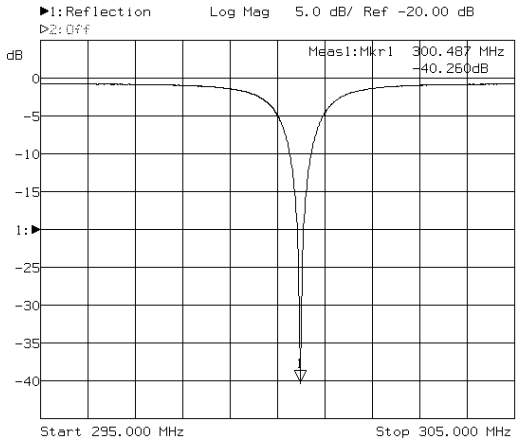


Abb. 3.16: *Reflektion der ^1H-Seite, obere Grenze der Abstimmbarkeit $\nu_{max} = 300,5\ MHz$.*

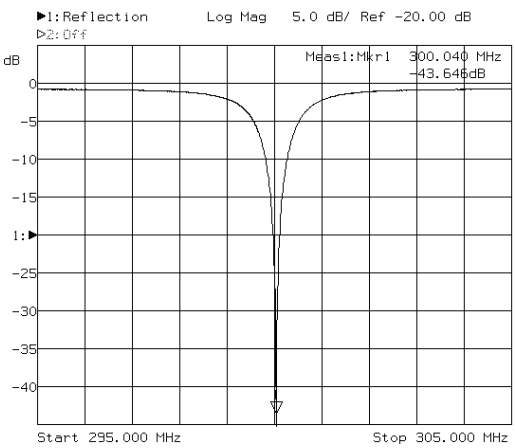


Abb. 3.17: *Reflektion der ^1H-Seite, auf 300,04 MHz abgestimmt*

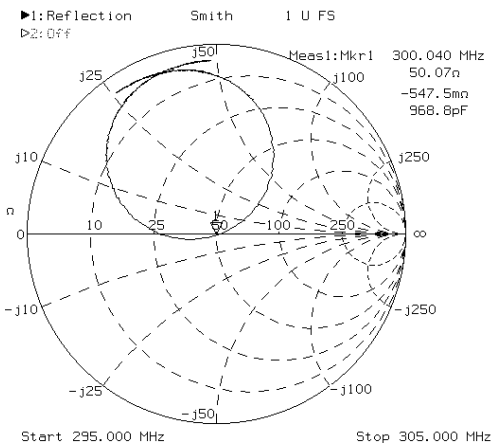


Abb. 3.18: *Smith-Diagramm der auf 300,04 MHz abgestimmten ^1H-Seite*

Kanaltrennung

Die Kanaltrennung wurde durch Messen der Transmissionsdämpfung bei 75 und 300 MHz ermittelt. Die Bestimmung dieser mit Hilfe des Netzwerkanalysators ergibt im Wesentlichen dieselben Werte wie eine Messung mit RF-Pulsen mit Leistungen von 100 $Watt$. Bei 300 MHz beträgt die Transmissionsdämpfung des abgestimmten Probenkopfes von der ^1H-Seite auf die

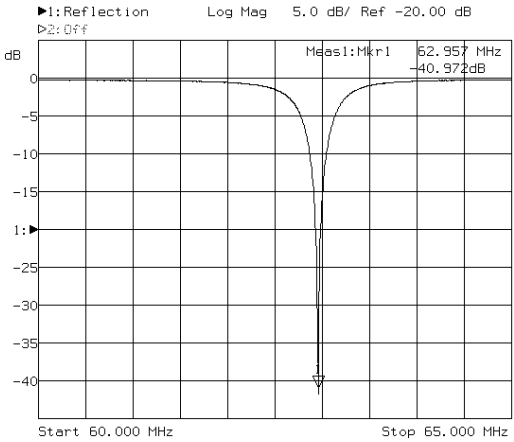


Abb. 3.19: *Reflektion der ^{13}C-Seite, untere Grenze der Abstimmbarkeit $\nu_{min} = 63,0\ MHz$.*

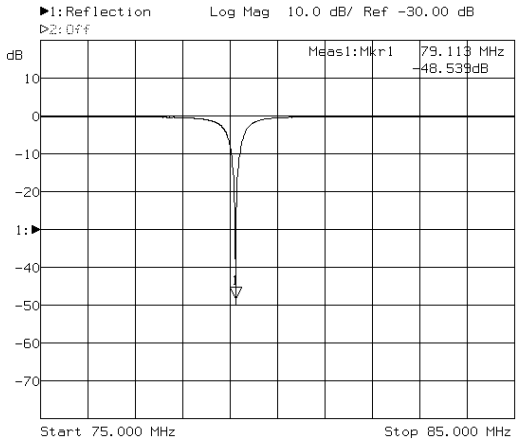


Abb. 3.20: *Reflektion der ^{13}C-Seite, obere Grenze der Abstimmbarkeit $\nu_{max} = 79,1\ MHz$.*

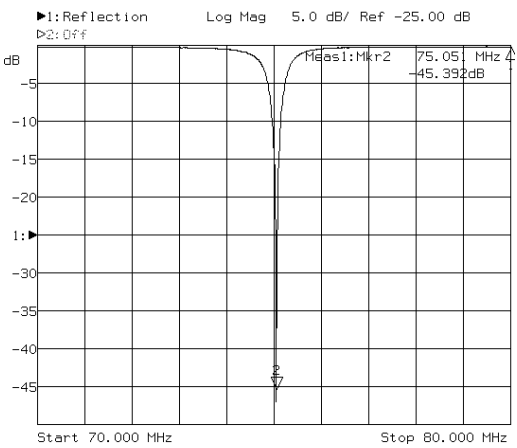


Abb. 3.21: *Reflektion der ^{13}C-Seite, auf 75,051 MHz abgestimmt*

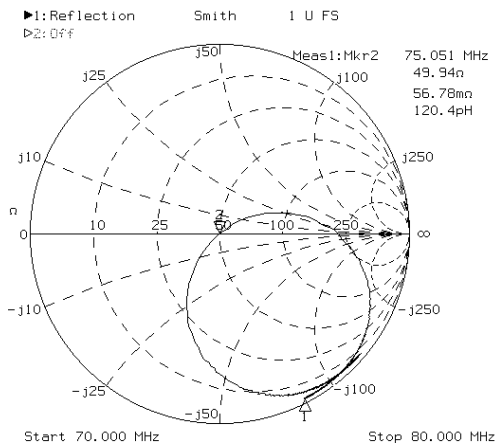


Abb. 3.22: *Smith-Diagramm der auf 75,051 MHz abgestimmten ^{13}C-Seite*

^{13}C-Seite$-30\ dB$, bei $75\ MHz$ vom ^{13}C-Kanal auf den ^{1}H-Kanal $-28\ dB$. Abbildung 3.23 zeigt die mit dem Netzwerkanalysator gemessene Transmission vom ^{1}H-Kanal auf den ^{13}C-Kanal des Probenkopfes.[14] Nach einem Wechsel der Probenspule (s. folgender Abschnitt) und den dadurch nötigen Anpassungen der Schwingkreise wurde die in Abbildung 3.12 grün dar-

Kanal	Resonanzfrequenz	Q
^1H-Kanal	299.61 MHz	246
	300,04 MHz	240
	300.49 MHz	240
^{13}C-Kanal	62.96 MHz	54
	75,05 MHz	140
	79.11 MHz	147

Tab. 3.1: *Güten des statischen Doppelresonanzprobenkopfes*

gestellte Bandsperre nicht verändert. Diese sorgt für die Dämpfung von der ^{13}C-Seite auf die ^1H-Seite. Durch die modifizierte Beschaltung in ihrer Umgebung verschob sich ihre Resonanz von 75 MHz auf etwa 100 MHz. Die dadurch bedingte Änderung der Transmissionsdämpfung von ca. -43 dB auf nun -28 dB ist nicht kritisch, da die Kanaltrennung immer noch ausreicht.

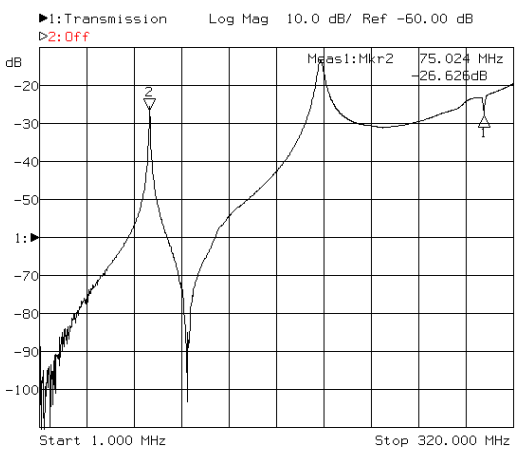


Abb. 3.23: *Logarithmische Darstellung der Transmission des Probenkopfes von dem ^1H-Kanal auf den ^{13}C-Kanal.* $\frac{\Delta}{1}$ *zeigt dabei auf die ^1H-Resonanzfrequenz,* $\frac{2}{\nabla}$ *auf die ^{13}C-Resonanzfrequenz.*

[14] In Abbildung 3.23 ist die Zahl der Punkte bei der gewählten Bandbreite nicht ausreichend um die Resonanzen hinreichend gut aufzulösen. Dadurch erscheinen die Dämpfungswerte in der Übersicht etwas geringer.

Probenspule

Um ein möglichst homogenes B_1-Feld zu erzeugen, wurde die Probenspule aus einem Stück geraden Drahtes gewickelt. Um die Abstände zwischen den Wicklungen gleichmäßig zu halten wurde ein weiterer Draht als Abstandshalter benutzt. Der Abstand soll in der Regel etwa die Hälfte des Drahtdurchmessers betragen. Desweiteren soll das Verhältnis von Spulenlänge zu Spulendurchmesser etwa bei 1-1,5 liegen [Dot96b]. Wird das Verhältnis zu klein wächst die B_1-Feldinhomogenität stark an während die B_1-Feldstärken nach (3.3) bei gleicher Leistung größer werden. Da mit dem Probenkopf Multipuls-Experimente durchgeführt werden sollen wurde mehr Wert auf ein homogenes B_1-Feld gelegt. Um die B_1-Feldliniendivergenz an den Spulenenden zu verringern, kann man variable, zu den Spulenenden kleiner werdende, Wicklungsabstände benutzen [IH82]. Dadurch wird der Bereich um die Spulenmitte, in dem das B_1-Feld nur wenig variiert, vergrößert. Um dies qualitativ zu testen wurde die Probenspule mit Abstandsdrähten mit Durchmessern von 1, 1,5 und 2 *mm* gewickelt. 0,5 *mm* erwiesen sich als zu dünn, da damit der verwendete 1,5 *mm* Draht nicht mehr gleichmäßig gewickelt werden konnte. Abbildung 3.24 zeigt die nun verwendete 20 *mm* lange Spule mit einem Innenradius von 5 mm.

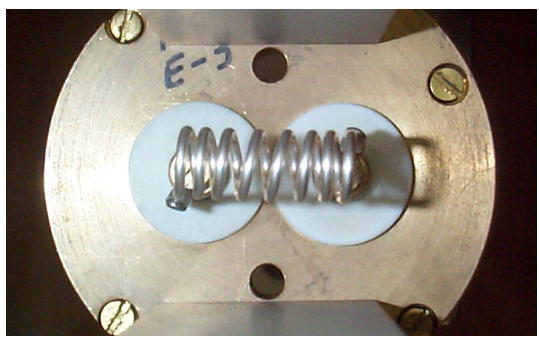


Abb. 3.24: *Probenspule mit variablem Wicklungsabstand. Die Abstände betragen 1, 1,5, 2, 2, 2, 1,5, 1 mm.*

Die Spule zeigt bei einer Probenlänge von ca. 10 *mm* eine etwas geringere B_1-Feldinhomogenität als eine äquidistant gewickelte Spule.
Über Formel 3.3 lässt sich das theoretisch maximal erreichbare B_1-Feld bei gegebener Leistung P und Güte Q berechnen. Mit den Daten der Spule aus Tabelle A.7 (Seite 103) und Messungen der Pulslänge bei gegebener Pulsleistung ergeben sich für die B_1-Felder, die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte. Dies entspricht beim ^1H-Kanal 77 % und beim ^{13}C-Kanal 61 % des theoretischen Wertes.

Kanal	theo. B_1-Feld	exp. B_1-Feld	Pulsleistung
^1H-Kanal	3,8 mT	2,9 mT	141 W
^{13}C-Kanal	9,8 mT	6,0 mT	403 W

Tab. 3.2: *Vergleich des theoretisch maximalen und des gemessenen B_1-Feldes*

Pickup-Spule und Temperatursensor

Zur Beobachtung von Pulstransienten (s. Kapitel 3.3) wurde eine sog. Pickup-Spule in den Probenstab eingebaut. Die in der Pickup-Spule, durch das Feld der Probenspule, induzierte Spannung wird mit dem gleichen Aufbau wie das NMR-Signal phasenempfindlich detektiert. Dabei ist zu beachten, dass das Pickup-Spulensignal abhängig von der in den Probenstab eingekoppelten Leistung und in der Regel wesentlich größer als ein NMR-Signal ist. Es zeigte sich, dass es reicht, ein am Ende kurz abisoliertes Koaxialkabel als Pickup-Spule zu benutzen. Dies bietet sich auch im Hinblick auf die Störung der B_1-Feldhomogenität der Probenspule an. Aus diesem Grund sollte die Pickup-Spule auch nicht zu nah an der Probenspule positioniert werden. Ein weiteres Kriterium für die Position der Pickup-Spule ist die B_0-Feldhomogenität. Werden Pickup-Spule und der an gleicher Stelle eingesetzte Temperatursensor zu nah an die Probenspule gebracht (s. z.B. Abbildung 3.13), kann, aufgrund der räumlichen Asymmetrie und der Suszeptibilität von Pickup-Spule und Temperatursensor, die Linienbreite von Wasser, auch mit dem Raumtemperatur-Shimsystem, nicht unter 100 Hz gebracht werden. Als beste Position wurde unter diesen Aspekten eine der in Abbildung 3.24 erkennbaren Bohrungen der obersten Kupfertrennscheibe bestimmt. Dabei ragen die Elemente nur etwa 1 mm über diese hinaus. Es ist daher zubeachten, dass die Temperatur der Probe nur dann korrekt gemessen werden kann, wenn sie sich mit dem Probenstab im thermischen Gleichgewicht befindet.

3.3 Vorbereitung des Spektrometers für Multipuls-Experimente

Die in den vorherigen Kapiteln behandelten RF-Pulse wurden meist als ideale, rechteckige Pulse angenommen. Reale RF-Pulse zeigen Imperfektionen, deren Einfluss die Effizienz von Multipulsfolgen teilweise erheblich reduziert [Hae76].
Eine Beschreibung der Pulsfehler kann dadurch erfolgen, dass man den RF-Puls-Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem in einen idealen Teil H_{RF} und einen Pulsfehlerteil H_σ aufteilt [BLE81].[15]

$$H'_{RF} = H_{RF} + H_\sigma, \qquad H_{RF} = -\omega_1 I_x \tag{3.13}$$

$$\text{Pulsfehler:} \qquad H_\sigma = H_P + H_\delta + H_\epsilon + H_I + H_T \tag{3.14}$$

[15] Im Folgenden wurde $\hbar = 1$ gewählt.

$$\text{Phasenfehler:} \quad H_P = -\omega_1 \sin(\phi_x) I_y \tag{3.15}$$

$$\text{Pulslängenfehler:} \quad H_\delta = -\frac{\delta_x}{t_p} I_x \tag{3.16}$$

$$B_1\text{-Feldinhomogenität:} \quad H_\epsilon = -\sum_i \frac{\epsilon_i}{t_p} I_{ix} \tag{3.17}$$

$$\text{Pulsform :} \quad H_I = -\omega_I(t) I_x \tag{3.18}$$

$$\text{Phasentransient:} \quad H_T = \omega_T(t) I_y \tag{3.19}$$

Eine Minimierung der verschiedenen Pulsfehler wird mit Hilfe von speziellen Multipuls-Sequenzen durchgeführt. Dabei beobachtet man die Magnetisierung stroboskopisch in Beobachtungsfenstern der Multipuls-Sequenzen. Durch Variation verschiedener Parameter des Spektrometers (z.B. der Pulslänge t_p, bei gleichbleibender Pulsleistung) wird versucht ein für die Pulsfolge spezifisches Muster zu erzeugen, das minimale Pulsfehler impliziert. Meistens zeigen Oszillationen im Muster vorhandene Pulsfehler an. Da sich Pulsfehler aufsummieren können und in den durchgeführten Experimenten sehr viele Pulse verwendend werden, ist es nötig, Proben zu benutzen, deren FID ausreichend lang ist, um bei der Einstellung den Effekt vieler Pulse beobachten zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Kupfersulfat verunreinigte Wasserproben benutzt, um den ^1H-Kanal für Multipulsexperimente vorzubereiten. Die Kupfer-Ionen fungieren dabei als paramagnetische Zentren, die die longitudinale Relaxationszeit T_1 verringern [Abr94], wodurch höhere Wiederholungsraten bei den Experimenten möglich sind. Für Multipuls-Experimente mit ^{13}C-Kernspins wurde eine mit dem Kohlenstoff ^{13}C-Isotop angereicherte Methanol Probe verwendet, die ebenfalls mit Kupfersulfat versetzt wurde.

3.3.1 Einstellung der Pulslänge

Zum Einstellen der besten $\alpha = \pi/2$-Pulslänge wird zunächst die Höhe des FIDs, bei konstanter Pulsleistung, durch Steigern der Pulsdauer maximiert. Das Experiment wird dabei immer aus dem thermischen Gleichgewicht gestartet. Dies kann äquivalent auch durch ein zweidimensionales Experiment mit den Dimensionen (t, t_p) geschehen, in dem die Signalamplitude gemäß Gleichung (2.48) mit $\sin\alpha$ variert. Aus der Periodizität lässt sich t_p auf etwa ± 5-10% genau bestimmen. Dies reicht für Multipuls-Experimente mit sehr vielen Pulsen nicht aus, weshalb für eine genauere Einstellung eine Multipuls-Sequenz benutzt wird.
Nach dieser Grundeinstellung wird eine Folge von Pulsen der Länge t_p gemäß $\left[(t_p)_\alpha - \tau -\right]^N$ eingestrahlt. Abbildung 3.25 zeigt den Verlauf der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem für den Fall ohne Pulsfehler und perfekt eingestellter Pulslänge. Ist die Pulslänge verstimmt, ergibt sich eine Oszillation im Muster. Abbildung 3.26 demonstriert die Empfindlichkeit der Methode.[16] Bei den gezeigten Messungen mit $t_p \approx 2\ \mu s$ lassen sich noch

[16] Um die Muster deutlich hervorzuheben, wurden Empfänger-Artefakte des Zeitsignals, die am Anfang und Ende jedes Messfensters entstehen, in den folgenden Abbildungen abgeschnitten.

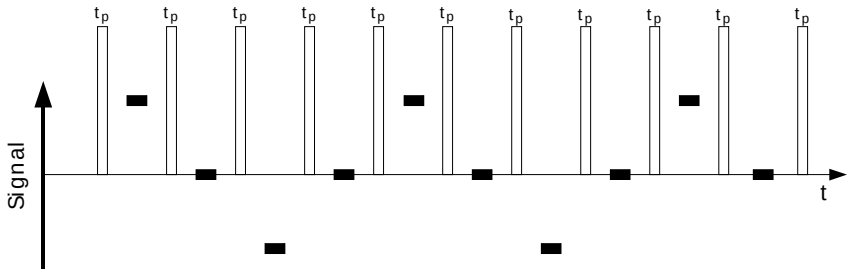
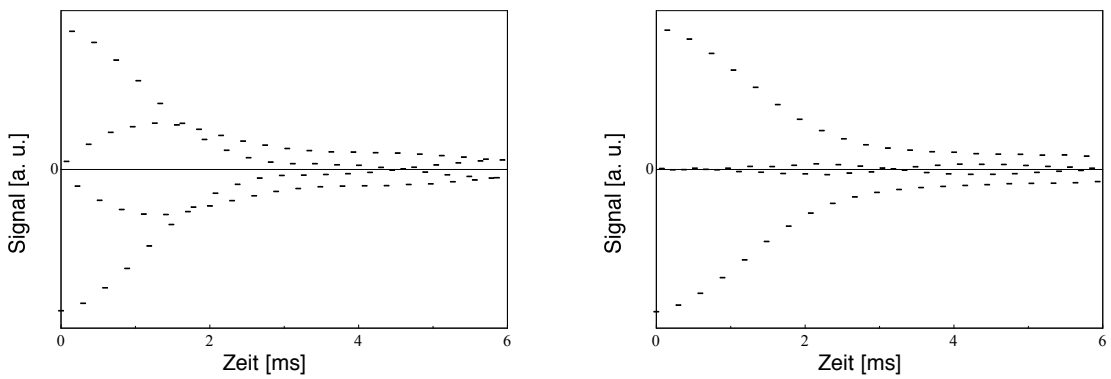


Abb. 3.25: *Pulsfolge* $\left[(t_p)_\alpha - \tau -\right]^N$ *zur Einstellung von* $(t_p)_{\frac{\pi}{2}}$*. Unter idealen Bedingungen und korrekt eingestellter Pulsdauer* t_p *erhält man bei Beobachtung zwischen den Pulsen den schwarz dargestellten Signalverlauf.*



(a) $t_p = 2,168\ \mu s$, $\tau = 74,168\ \mu s$

(b) $t_p = 2,128\ \mu s$, $\tau = 74,128\ \mu s$

Abb. 3.26: *Einstellung der* $\frac{\pi}{2}$*-Pulslänge mit Hilfe der Pulssequenz* $\left[(t_p)_\alpha - \tau -\right]^N$*. Die Verstimmung von (a) gegenüber (b) beträgt weniger als 2% von* $(t_p)_{\frac{\pi}{2}}$*. Der Abfall des Signals mit zunehmender Zahl der Pulse ist ein Effekt der* B_1*-Feldinhomogenität der Spule.*

Verstimmungen der Pulslänge um 4 ns[17] erkennen. Auf die gleiche Art können auch die π-Pulslängen bestimmt werden, wobei das Muster der Pulsfolge einer Nulllinie entspricht, wenn $(t_p)_\pi$ eingestellt ist.

[17]Dies entspricht der zeitlichen Auflösung des Wortgenerators.

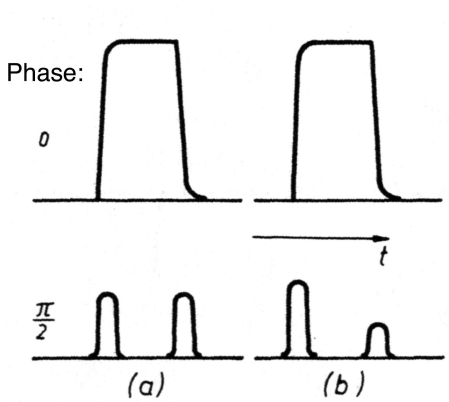


Abb. 3.27: *Schematische Darstellung der Pulsform, der symmetrischen (a) und asymmetrischen (b) Phasentransienten. Entnommen aus [Hae76].*

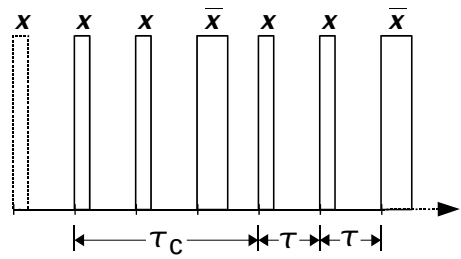


Abb. 3.28: *Pulsfolge zur Minimierung symmetrischer (mit Vorpuls) und asymmetrischer Phasentransienten (ohne Vorpuls).*

3.3.2 Minimierung (asymmetrischer) Phasentransienten

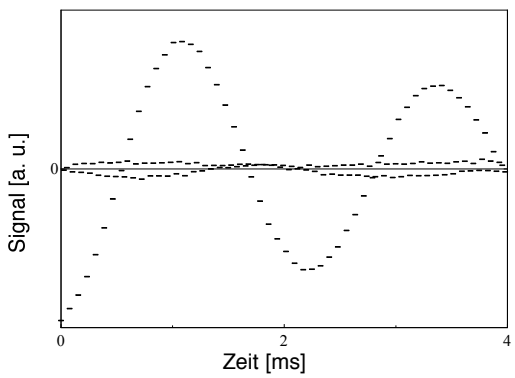
Die Fehler der Pulsform und der Phasentransienten werden durch die Hamiltonoperatoren (3.18) und (3.19) beschrieben. H_I beschreibt dabei die eigentliche Pulsform, die die Phase von H_{RF} hat und Rotation um die x-Achse verursacht, wohingegen H_T die Phasentransienten beschreibt, die gegenüber H_{RF} 90° außer Phase sind und eine zusätzliche Rotation der Magnetisierung um die y-Achse verursachen. Man kann zwischen symmetrischen ω_{TS} und asymmetrischen ω_{AS} unterscheiden:

$$\text{symmetrischer Phasentransient:} \quad \omega_{TS}(t) = \frac{1}{2}\left(\omega_T(t) + \omega_T(t_p - t)\right), \tag{3.20}$$

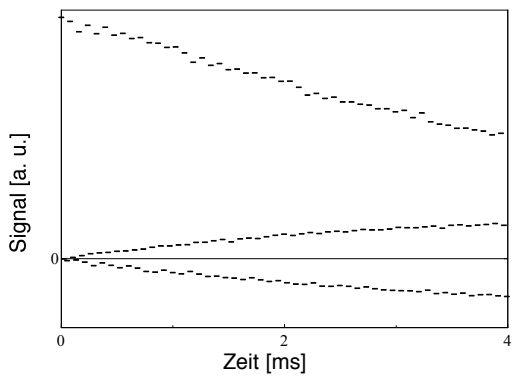
$$\text{antisymmetrischer Phasentransient:} \quad \omega_{TA}(t) = \frac{1}{2}\left(\omega_T(t) - \omega_T(t_p - t)\right). \tag{3.21}$$

Abbildung 3.27 zeigt schematisch die Pulsform und die um $\frac{\pi}{2}$ außer Phase liegenden Phasentransienten. Symmetrische Phasentransienten sind unkritisch für zyklische Multipulsfolgen, asymmetrische Phasentransienten hingegen zerstören den zyklischen Charakter der Pulsfolgen [Hae76]. Zur Minimierung der Phasentransienten wurde die in Abbildung 3.28 dargestellte Pulsfolge $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_{-x} - \tau -\right]^N$ verwendet. Eine genaue Analyse mit Hilfe der gemittelten Hamiltonoperatoren (nullter Ordnung) für alle Beobachtungsfenster zwischen den Pulsen zeigt, dass bei Verwendung des Vorpulses nur der symmetrische Teil von H_T und ohne Verwendung des Vorpulses nur der asymmetrische Teil die Entwicklung der

Dichtematrix beeinflusst [BLE81]. Weiter sind alle Terme der gemittelten Hamiltonoperatoren linear in den Spinoperatoren, was eine einfache geometrische Beschreibung der idealen Signalmuster erlaubt [BLE81]. Die Pulsfolge ohne Vorpuls (Abbildung 3.28) liefert, bei Start aus dem thermischen Gleichgewicht und kompensierten Fehlern, in den ersten Beobachtungsfenstern eine Magnetisierung, die jeweils zu $I_y, I_z, I_z, I_y, I_z, I_z, ...$ proportional ist und einer Abfolge von maximalem Signal, keinem Signal, keinem Signal, maximalem Signal, ... entspricht.
Wird die Pulsfolge ohne Vorpuls benutzt können die asymmetrischen Phasentransienten durch Verstimmen des Probenschwingkreises oder durch einen Resonanzoffset minimiert werden, wobei die erste Methode verwendet wurde, da die eigentlichen Experimente mit resonanter Anregung erfolgen sollen. Abbildung 3.29 zeigt die ursprünglichen und die Signalmuster im abgestimmten Fall, wo nur noch vergleichsweise kleine Abweichungen vom idealen Muster zu erkennen sind. Durch das Verstimmen des Probenkopfs ändern sich im Allgemeinen auch



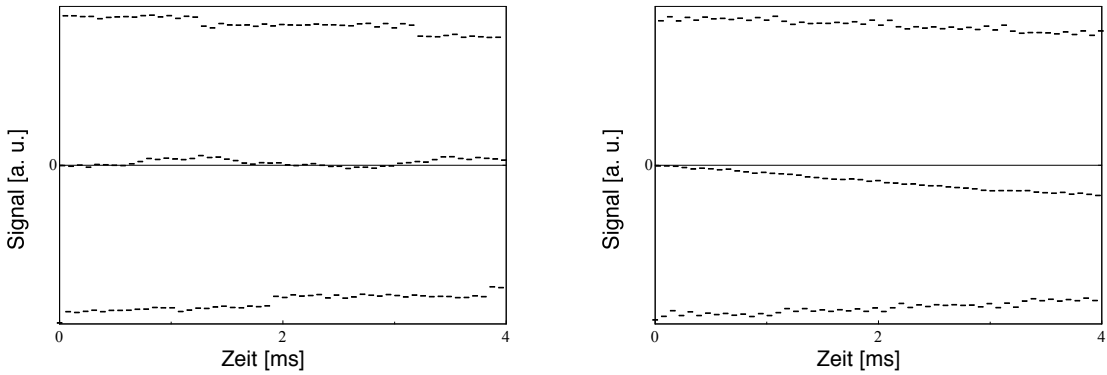
(a) $t_p = 1,920\ \mu s$, $\tau = 25,840\ \mu s$



(b) $t_p = 2,128\ \mu s$, $\tau = 26,256\ \mu s$

Abb. 3.29: *Minimierung der asymmetrischen Phasentransienten mit der Pulsfolge nach Abbildung 3.28 ohne Vorpuls. (a) Vor der Abstimmung, (b) mit minimierten asymmetrischen Phasentransienten.*

die Pulslängen $(t_p)_{\frac{\pi}{2},\pi}$. Nach jeder Verstimmung wird die Pulslänge wieder mit Hilfe der in Abbildung 3.25 gezeigten Pulsfolge bestimmt, um danach den Effekt der asymmetrischen Phasentransienten erneut zu beurteilen, und wenn nötig, wieder eine Verstimmung vorzunehmen. Wird die Pulsfolge mit Vorpuls benutzt, kann der Effekt der symmetrischen Phasentransienten durch Verstellen der relativen Phasen (x) und (-x) des Spektrometers kompensiert werden. Das Signalmuster zeigt direkt nach Wahl der richtigen Pulslängen ein abgestimmtes Verhalten, was aus den praktisch nicht vorhandenen relativen Phasenfehlern des DDS resultiert. Abbildung 3.30 verdeutlicht dies. Für beide Pulsfolgen verschwinden die gemittelten Hamiltonoperatoren $\overline{H}_\epsilon$ und $\overline{H}_I$ in den einzelnen Beobachtungsfenster. Speziell die Kompensation

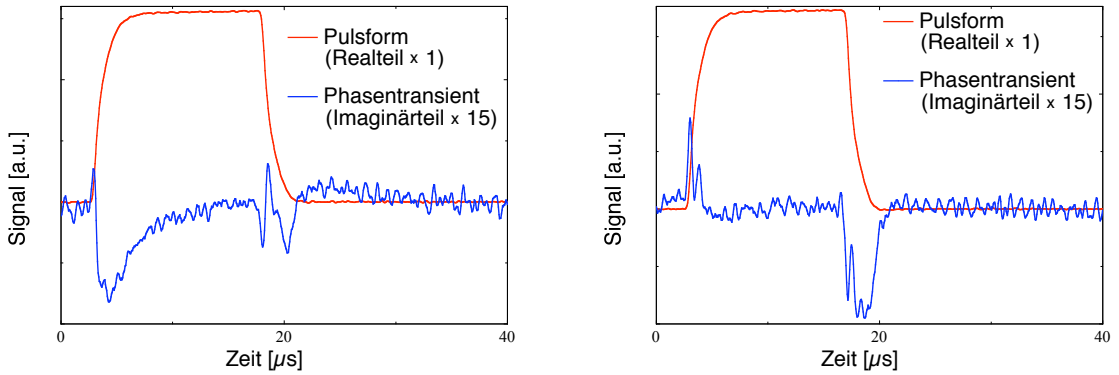


(a) $t_p = 1,920\ \mu s$, $\tau = 25,840\ \mu s$

(b) $t_p = 2,128\ \mu s$, $\tau = 26,256\ \mu s$

Abb. 3.30: *Signalmuster der Pulsfolge nach Abbildung 3.28 mit Vorpuls. (a) Vor der Abstimmung, (b) nach Minimierung der asymmetrischen Phasentransienten (s. Abb. 3.29).*

der B_1-Feldinhomogenität erleichert durch das nicht mehr so stark abfallende Signal (vgl. Abbildungen 3.26 und 3.30) die Interpretation der Signalmuster.
Die Änderung der Pulsform und der Form der Phasentransienten kann mit Hilfe der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Pickup-Spule beobachtet werden. Die Signale der Pickup-Spule werden dabei wie das eigentliche NMR-Signal mit Hilfe des Demodulators des entsprechenden Kanals phasenempfindlich detektiert. Abbildung 3.31 zeigt die von der Pickup-Spule empfangenen Signale vor (a) und nach (b) der Minimierung der Phasentransienten, im Rahmen der Vorbereitung des Spektrometers auf Multipuls-Experimente mit dem ^{13}C-Kanal des Spektrometers. Nach der Einstellung des Spektrometers sind die Phasentransienten stark abgeschwächt. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass sich die Gesamtimpedanz des Aufbaus am Anfang und am Ende des Pulses aufgrund nichtlinearer Elemente (z.B. den Dioden im Duplexer, s. Kapitel 3.1) plötzlich ändert und somit die Phasentransienten mit den damit verbundenen Signalen überlagert sind.



(a) $t_p = 15,120\ \mu s$ (b) $t_p = 14,128\ \mu s$

Abb. 3.31: *Demodulierter RF-Puls der mit Hilfe der Pickup-Spule aufgenommen wurde. (a) Vor und (b) nach Minimierung der Phasentransienten auf dem ^{13}C-Kanal des Spektrometers. Der Imaginärteil des Signals (blau), der die Phasentransienten repräsentiert, wurde 15-fach gegenüber dem Realteil des Signals (rot), das die Pulsform wiedergibt, vergrößert.*

3.3.3 Abschließende Tests

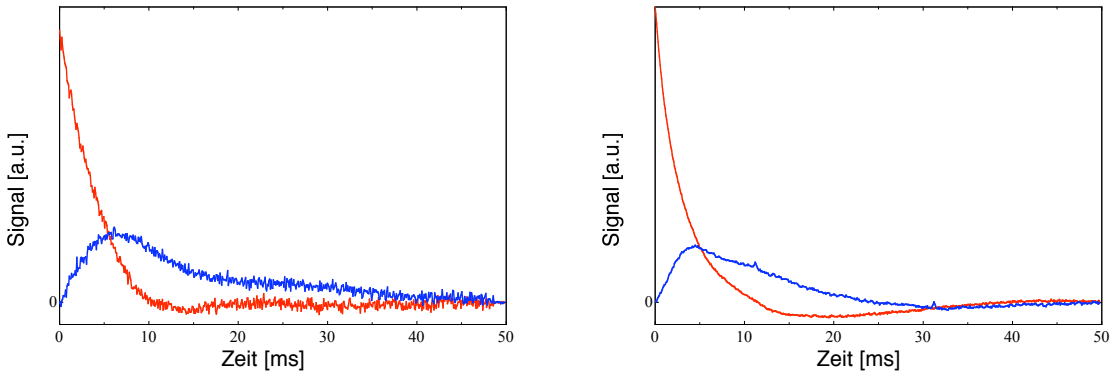
Um qualitativ die Effizienz der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Einstellungen zu testen, wurde zusätzlich die MREV[18]-8 Multipulsfolge benutzt. Die Pulsfolge lautet:

$$[-\tau - X - \tau - \bar{Y} - 2\tau - Y - \tau - \bar{X} - \underbrace{2\tau}_{S} - \bar{X} - \tau - \bar{Y} - 2\tau - Y - \tau - X - \tau -]. \quad (3.22)$$

Dabei wird in der Mitte eines der 2τ dauernden Fenster detektiert, was hier beispielhaft durch ein S markiert wurde. Für die Beobachtungsfenster erzeugt MREV-8 (für ideale Pulse) gemittelte Hamiltonoperatoren ([Meh76], [Hae76]), die für die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung verschwinden und die chemische Verschiebung mit dem Faktor[19] ($\frac{\sqrt{2}}{3}$) skalieren. MREV-8 wird deshalb zur homonuklearen Entkopplung benutzt. Geometrisch betrachtet führt MREV-8 zu einer Rotation der Magnetisierung um die (101)-Achse des rotierenden Koordinatensystems.[20] Bei einer Wasserprobe sollte ein mit MREV-8 aufgenommenes Signal keine Veränderung der Form gegenüber dem normalen FID zeigen. Treten Änderungen auf, so sind diese auf Pulsfeh-

[18] MREV steht für **M**ansfield **R**him **E**lleman und **V**aughan.
[19] Bei endlichen Pulslängen verändert sich der Skalierungsfaktor leicht in Abhängigkeit der Pulslänge [GD85].
[20] Dies ist durch geeignete Wahl eines Vorpulses zu berücksichtigen, da sonst ein unerwünschter spin-lock von Teilen der Magnetisierung entstehen kann.

ler zurückzuführen. Abbildung 3.32 zeigt das mit MREV-8 (insg. 4640 Pulse) aufgenommene Wassersignal (a) und den normalen FID (b).



(a) *MREV-8, Zyklusdauer:* $t_c = 84\ \mu s$

(b) *FID*

Abb. 3.32: *Vergleich zwischen dem MREV-8-Signal und dem normalen FID von Wasser.*

4 Messungen zur Dekohärenz

In diesem Kapitel soll auf die erfolgten Messungen zur Untersuchung der Dekohärenz in homo- und heteronuklearen Spinsystemen eingegangen werden.
Bei den homonuklearen Experimenten wird ein Spinsystem untersucht, dessen Verhalten in erster Näherung nicht von anderen Kernspins beeinflusst wird. Explizit wird ein ^1H-Kernspinsystem untersucht. Für diese Kerne vereinfachen sich die Rechnungen, da es sich um $I = 1/2$ Spins handelt und somit keine Quadropol-Wechselwirkung auftritt. ^1H-Kerne haben im Vergleich zu den meisten anderen Kernen das größte gyromagnetische Verhältnis γ, wodurch in Substanzen, in denen keine Kernspins mit $I > 1$ auftreten, in der Regel die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ^1H-Spins die stärkste Wechselwirkung neben der Zeeman-Wechselwirkung darstellt. Der Einfluss anderer Wechselwirkungen ist oft um Größenordnungen kleiner und wird hier vernachlässigt. Bei den Untersuchungen im homonuklearen System interessiert insbesondere das Skalierungsverhalten der Dekohärenz mit der Anzahl der korrelierten Spins.
Bei einem heteronuklearen Spinsystem, hier ^{13}C und ^1H, beide tragen den Spin $I = 1/2$, ist die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung neben der Zeeman-Wechselwirkung die stärkste Wechselwirkung, die die ^{13}C-Kernspins erfahren. Im Gegensatz zu den homonuklearen Experimenten mit ^1H-Kernen, bei denen es möglich ist sehr hohe Kohärenzordnungen anzuregen [BRTV97], wird bei einem ^{13}C-Spinsystem aufgrund der wesentlich kleineren homonuklearen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{13}C-Kernen keine Anregung derart hoher Kohärenzordnungen erwartet. In Bezug auf das Verhalten der Dekohärenz bei variierender Kopplungsstärke an die Umgebung bieten sich jedoch Vorteile. Man kann eine skalierte Entkopplung der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechelwirkung experimentell relativ einfach (s. Kapitel 2.6.1) und ohne direkte Manipulation des ^{13}C-Spinsystems erreichen. Daher soll dieses Experiment Einblick in das Verhalten der Dekohärenz eines Spinsystems unter dem Einfluss verschieden stark an das System gekoppelter Umgebungen geben.

4.1 Charakterisierung der Probensubstanzen

Zur Untersuchung des Dekohärenzverhaltens in homo- und heteronuklearen Spinsystemen wurden Adamantan- und Glyzin-Pulverproben benutzt. Die ^1H-Kernspins in Adamantan wurden als Spinsystem für homonukleare Experimente verwendet. Mit Glyzin wurden heteronukleare Experimente zur Dekohärenz durchgeführt, bei denen der Zerfall von Korrelationen zwischen ^{13}C-Kernspins in Abhängigkeit der Kopplung an die ^1H-Kerne, die als Umgebung dienten, untersucht wurde.

4.1.1 Adamantan

Adamantan ($C_{10}H_{16}$) lag als polykristalline Pulverprobe vor. Die annähernd kugelförmigen Adamantan-Moleküle bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Dabei drehen sich die Moleküle schnell und isotrop in der festen Phase. Intramolekulare dipolare Kopplungen mitteln sich durch die schnelle Rotation aus. Übrig bleibt die intermolekulare dipolare Kopplung, wobei sich die 16 ^1H-Spins enthaltenden Moleküle durch die Rotation wie Punkdipolquellen verhalten [BMGP85]. Abbildung 4.2 zeigt das ^1H-Spektrum von Adamantan. Die Halbwerts-

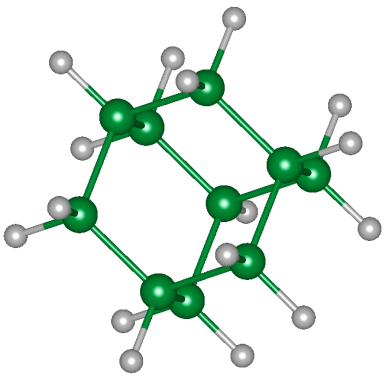


Abb. 4.1: *Adamantanmolekül. H-Kerne grau, C-Kerne grün.*

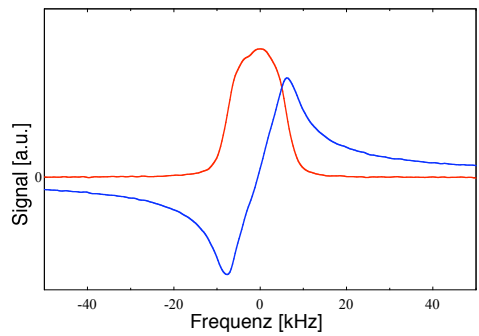


Abb. 4.2: ^1H*-Adamantan Spektrum*

breite der Absorptionslinie beträgt 12,4 kHz. Tabelle 4.1 gibt die gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten T_1 und der Vollständigkeit halber die gemessene optimale Zeitdauer τ_{CH} für den Hartmann-Hahn-Kontakt bei CP-Experimenten an.

Adamantan $C_{10}H_{16}$	
^1H	$T_1 = (1,18 \pm 0,01)\ s$
^{13}C	$T_1 = (1,89 \pm 0,04)\ s$
$\tau_{CH} = 5ms$	

Tab. 4.1: *Experimentelle Parameter für Adamantan*

4.1.2 Glyzin

Um zwischen ^{13}C-Kernen Kohärenzen hoher Ordnung anregen zu können müssen mit dem ^{13}C-Isotop angereicherte Proben verwendet werden. Die Stärke der zur Anregung der Kohärenzen genutzten Wechselwirkung (s. Kapitel 2.7) ist proportional zur Dipol-Dipol-Wech-

selwirkungskonstante d_{ij}, die mit der dritten Potenz des inversen Abstands zwischen den Kernspins skaliert. Bei einer natürlichen Häufigkeit der ^{13}C-Kerne von 1,108% [Bov69] ist der mittlere Abstand zwischen den Kernen zu groß um signifikante Korrelationen zwischen den ^{13}C-Kernen zu erzeugen.
Bei der verwendeten selektiv angereicherten Glyzinprobe ($H_2N^*CH_2COOH$, *:= angereichert, s. Abb. 4.3) beträgt die Häufigkeit der ^{13}C-Kerne in der Methylen-Gruppe 99%. Unangereichertes Glyzin kristallisiert in drei Formen (α, β, γ) als Festkörper aus. Die β-Form ist instabil und wandelt sich in Luft zur α-Form um. Die ^1H-Kerne der α-Form haben bei Raumtemperatur ein T_1 von $0,25\ s$, die der γ-Form ein T_1 von $4,0\ s$ [Tay04]. Die hier verwendete Probe hat ein ^1H T_1 von $0,25\ s$ und sollte somit aus einem Gemisch bestehen, in dem die α-Form überwiegt. Diese besteht aus Doppellagen von Glyzin-Molekülen, die durch Wasserstoffbrücken gebildet werden. Die Lagen werden untereinander durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten.
Abbildungen 4.3 bis 4.6 geben die Struktur des Glyzin-Moleküles, das ^1H Spektrum, das ^{13}C Spektrum sowie das mit CW-Entkopplung gewonnene ^{13}C Spektrum von Glyzin wieder. Die

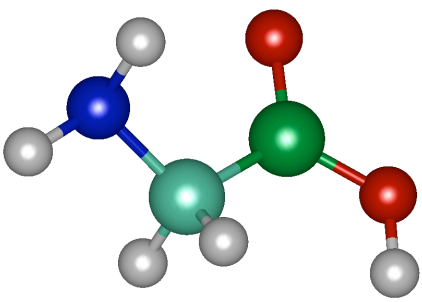


Abb. 4.3: *Glyzinmolekül. H-Kerne grau, C grün (^{13}C heller), O rot, N blau.*

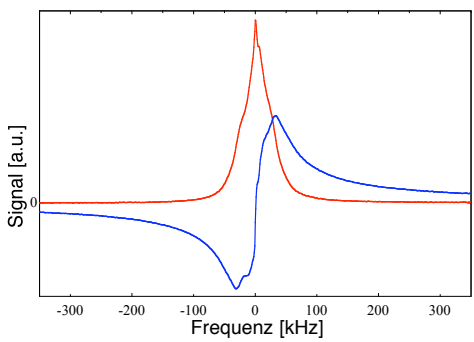


Abb. 4.4: *^1H-Glyzin Spektrum*

Halbwertsbreiten bertragen hier ^1H: 43 kHz, ^{13}C: 10 kHz[1] und ^{13}C unter CW-Entkopplung: $2,3\ kHz$. Bei den ^{13}C-Spektren ist nur die angereicherte Methylen-Gruppe sichtbar. Die Spektren geben im wesentlichen die für CH_2-Gruppen typischen Linienformen einer Pulverprobe wider [SRS94]. Das nicht entkoppelte ^{13}C-Spektrum zeigt annähernd den Fall der heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ^1H und ^{13}C-Spin mit einem symmetrischen Pulverspektrum, das sich mit dem für CH_2-Gruppen typischen tetraedrischen Winkel β=109° (Asymmetrie-Parameter η_{cs}=1, s. Kapitel 2.4.1) zwischen den C-H Bindungen ergibt. Auch das entkoppelte ^{13}C-Spektrum zeigt annähernd ein für Methylen-Gruppen typisches, durch die anisotrope chemische Verschiebung bestimmtes Pulverspektrum, wobei hier die homonu-

[1] Passt man zwei Gaußfunktionen an das Spektrum an bekommt man als Näherung der Halbwertsbreite für den breiten Linienteil 21 kHz und für den schmalen Linienteil $2,7\ kHz$, was in etwa dem entkoppelten Spektrum entspricht.

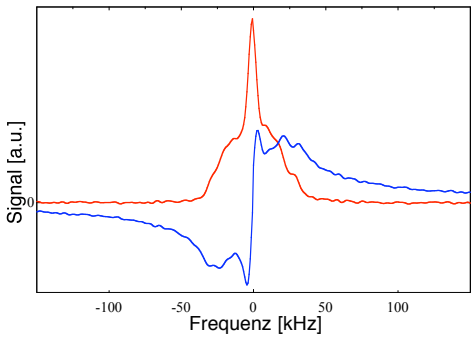


Abb. 4.5: ^{13}C-*Glyzin Spektrum ohne CW-Entkopplung*

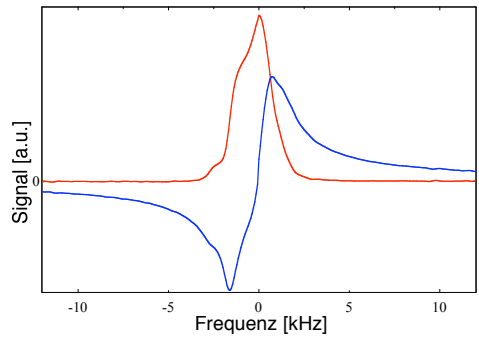


Abb. 4.6: ^{13}C-*Glyzin Spektrum mit CW-Entkopplung*

kleare Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{13}C-Spins wesentlich größeren Einfluss hat als bei nicht angereicherten Proben.
Wie bereits erwähnt ist hier die Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung für die Erzeugung von Korrelationen zwischen Spins (s. Kapitel 2.7). Unter der Annahme, dass (während der heteronuklearen Entkopplung) nur die chemische Verschiebung und die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Form des ^{13}C-Spektrums bestimmen, kann mit Hilfe eines Spin-Echos die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung gemessen werden. Dabei wird ausgenutzt, dass ein Hahn-Echo nur die Dephasierung der Spins refokussieren kann, die aufgrund von Wechselwirkungen entstehen, deren Hamiltonoperatoren linear in $\boldsymbol{I}$ sind. Ein Beispiel dafür ist die hier, neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, vorliegende chemische Verschiebung H_{cs} nach (2.53) (s. Seite 14). Abbildung 4.7 zeigt schematisch die Pulssequenz eines Hahn-Echos.
Unter der Annahme, dass man aus dem Gleichgewicht startet (mit ρ_k nach (2.27)) und $\vec{B}_0$ parallel zur z-Achse steht, folgt für den Dichteoperator nach dem $\pi/2$-Puls (90°-Puls) mit x-Phase

$$\rho(0) = I_y. \tag{4.1}$$

Nun beginnt die Präzession der Spin-Isochromate. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Frequenzen dephasieren diese aber dabei immer weiter und die resultierende Magnetisierung wird kleiner. Nach freier Präzession der Dauer τ_i wird ein π-Puls (180°-Puls) mit x-Phase eingestrahlt. Dieser dreht alle Isochromate einmal um die x-Achse. Dadurch wird deren zeitliche Entwicklung invertiert, es kommt zur Refokussierung der Magnetisierung und schließlich zum Spin-Echo nach einer weiteren freien Präzession der Dauer τ_i. Der Propagator zur Zeit $2\tau_i$

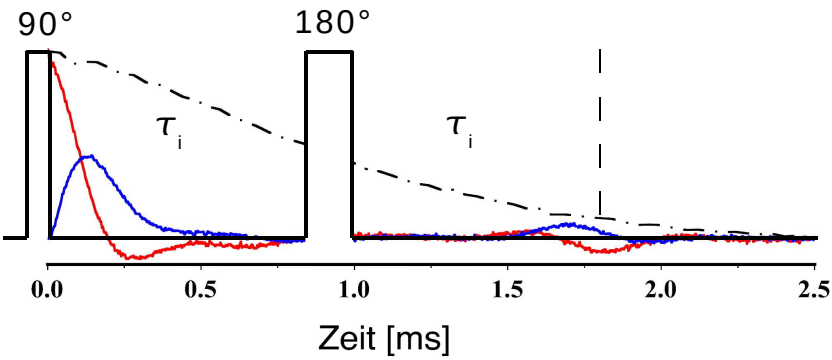


Abb. 4.7: *Hahn-Echo-Pulsfolge mit Pulsen gleicher Phase. Weitere Erklärung im Text. (Die Pulse sind stark verbreitert dargestellt.)*

ergibt sich zu

$$\begin{aligned} U(2\tau_i) &= e^{-i\omega I_z} e^{i\pi I_x} e^{-i\omega I_z} \\ &= e^{-i\omega I_z} e^{i\pi I_x} e^{-i\omega I_z} e^{-i\pi I_x} e^{i\pi I_x} \\ &= e^{-i\omega I_z} e^{i\omega I_z} e^{i\pi I_x} \\ &= e^{i\pi I_x}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Mit 4.1 und 4.2 folgt nach $2\tau_i$

$$\begin{aligned} \rho(2\tau_i) &= U(2\tau_i)\,\rho(0)\,U^{-1}(2\tau_i) \\ &= -I_y = -\rho(0), \end{aligned} \tag{4.3}$$

womit wegen $\rho(2\tau_i + t) = -\rho(0 + t)$ nach $2\tau_i$ ein invertiertes Echo des Anfangssignals ensteht. Das Hahn-Echo kann also ein durch chemische Verschiebung verbreitertes Signal refokussieren.
Die homonukleare[2] Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird nach Kapitel 2.4.2 durch den Hamiltonoperator $(H_D)_{II}$ (2.64) (s. Seite 16) beschrieben, der bilinear in $\boldsymbol{I}$ ist. Wird hier nach der ersten Präzessionsphase ein 180°-Puls eingestrahlt, so bleibt der Hamiltonoperator wegen $\boldsymbol{(-I_1)\cdot(-I_2)}$ unverändert und kann sich im Propagator $U(2\tau_i)$ (vgl. (4.2)) nicht aufheben. Der in Abbildung 4.7 gestrichelt dargestellte Abfall der Echoamplitude bei immer länger werdendem τ_i kann somit auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Abbildung 4.8 zeigt die Fouriertransformierte dieses Abfalls mit einer angepassten Gaußfunktion. Die Halb-

[2] Die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechelwirkung kann hier aufgrund der CW-Entkopplung vernachlässigt werden.

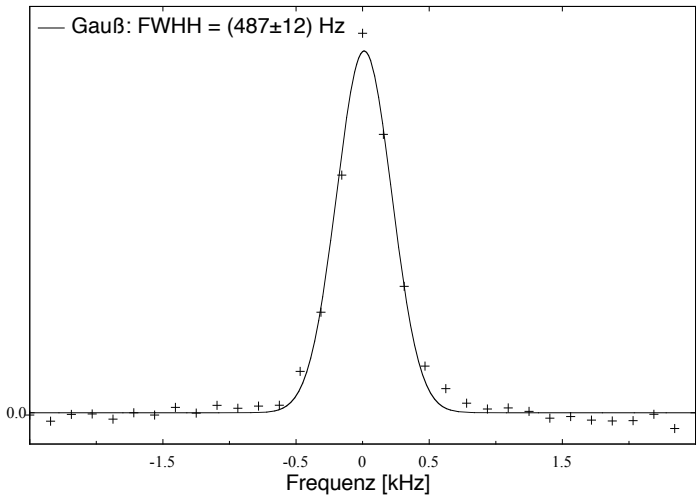


Abb. 4.8: *Fouriertransformierte des Hahn-Echo-Abfalls*

wertsbreite ergibt sich hieraus zu 487 Hz. Die homonukleare ^{13}C-Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist hier also etwa 25-mal schwächer als zwischen den Protonen von Adamantan.
Tabelle 4.2 führt einige gemessene experimentelle Parameter für die benutzte Probe auf.

Glyzin $H_2N^*CH_2COOH$	
^1H	$T_1 = (0,25 \pm 0,04)s$
^{13}C	$T_1 = (3,96 \pm 0,07)s$
$\tau_{CH} = 1ms$	

Tab. 4.2: *Experimentelle Parameter für die verwendete Glyzin Probe*

4.2 Homonukleare Experimente

Bei den homonuklearen Experimenten wurde fein gepulvertes Adamantan als Probe verwendet. Als Spinsystem werden die ^1H-Kernspins genutzt. Sie zeigen in Adamantan eine relativ starke intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung und eine quasi kontinuierliche Verteilung der dipolaren Kopplungskonstanten d_{ij}, wodurch es möglich wird sehr hohe Kohärenzordnungen anzuregen [BMGP85], [Lac91].
Abbildung 4.9 zeigt die benutzte Pulsfolge. Die Pulssequenz startet aus dem thermischen Gleichgewicht. Während der Präparation wird die Basispumpsequenz N-fach wiederholt. Je

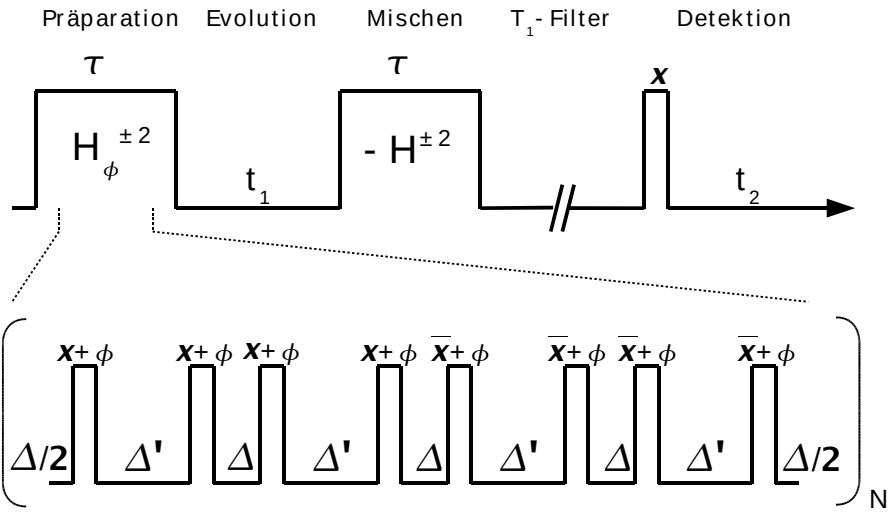


Abb. 4.9: *Pulsfolge der homonuklearen Experimente. Der Auszug zeigt die Basispumpsequenz mit acht $\pi/2$-Pulsen und den nur während der Präparation hinzukommenden Phasenfaktoren ϕ zur Trennung der einzelnen Kohärenzordungen in 2D-Experimenten. Überstrich-Akzente deuten eine negative Phase an ($\bar{x} = -x$). Die Basispumpsequenz des Mischens besteht aus y-Pulsen der gleichen zeitlichen Abfolge.*

öfter die Basispumpsequenz wiederholt wird, desto höhere Kohärenzordnungen werden angeregt Die Spinclustergröße wächst also unter der Wirkung des gemittelten Hamiltonoperators $H^{\pm 2}$. In der folgenden Evolutionsphase der Länge t_1 können die Kohärenzen unter dem Einfluss lokaler Felder zerfallen. Um die verbliebenen Multiquanten-Kohärenzen in messbare Einzelquanten-Kohärenzen umzuwandeln, wirkt während des Mischens der gemittelte Hamiltonoperator $-H^{\pm 2}$ auf das Spinsystem und bewirkt eine Zeitumkehr der Entwicklung, die das System während der Präparation erfahren hat [BMGP85]. Die gewünschten Informationen sind nun in longitudinale Magnetisierung umgewandelt worden. Störende transversale Magnetisierung kann während einer Pause, die lang gegen die transversale Relaxationszeit T_2 und kurz gegenüber der longitudinalen Relaxationszeit T_1 ist, zerfallen. Bei Adamantan erwies sich 1 ms als angemessene Zeitdauer für diesen sogenannten T_1-Filter. Abschließend wird nach einem $\pi/2$-Puls der FID ausgelesen.

4.2.1 Anpassung und Effizienz der Pumpsequenz

Die in Abbildung 4.9 gezeigte Basispumpsequenz erzeugt den in Formel (2.91) (Seite 23) angegebenen gemittelten Hamiltonoperator [BMGP85]. Da es sich beim gemittelten Hamiltonoperator $H^{\pm 2}$ um einen reinen Doppelquanten-Operator handelt, kann sein Vorzeichen durch Ändern der einzelnen Pulsphasen um 90° invertiert werden (s. Kapitel 2.7). Während des Mischens werden die x-Pulse der Präparation durch Pulse mit y-Phase ersetzt. Die endlichen Pulslängen t_p werden durch die Pulsabstände Δ und $\Delta' = 2\Delta + t_p$ berücksichtigt. Dadurch ergibt sich eine Zyklusdauer von $\tau_c = 12(\Delta + t_p)$. Vor Beginn der Experimente wird, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, das Spektrometer für Multipuls-Experimente vorbereitet. Dadurch wird die Pulslänge t_p festgelegt. Die beste Zyklusdauer für die Basispumpsequenz lässt sich über Δ einstellen. Dazu wird t_1 auf den kleinstmöglichen Wert gestellt $(0,02\ \mu s)$ und Δ so gewählt, dass die größte Signalamplitude erhalten wird. Es zeigt sich ein Abfall der Signalamplitude mit wachsendem Δ. Abbildung 4.10 zeigt, dass die Zeitinversion mit wachsendem Δ schnell an Effizienz verliert. Durch Akkumulation von Pulsfehlern und durch Effekte der, bei längeren

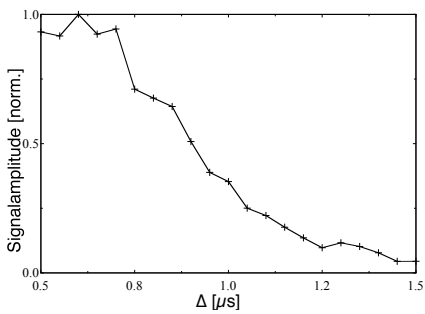


Abb. 4.10: *Normierte Signalhöhe in Abhängigkeit von Δ für $t_1 = 0,02\ \mu s$, $t_p = 2,128\ \mu s$ und $N = 21$.*

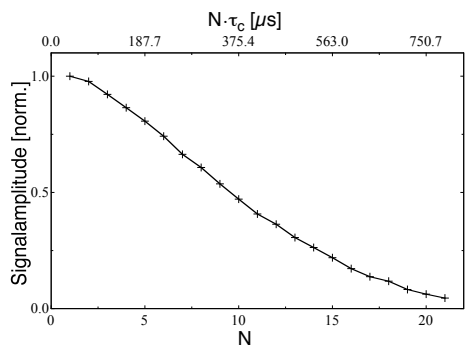
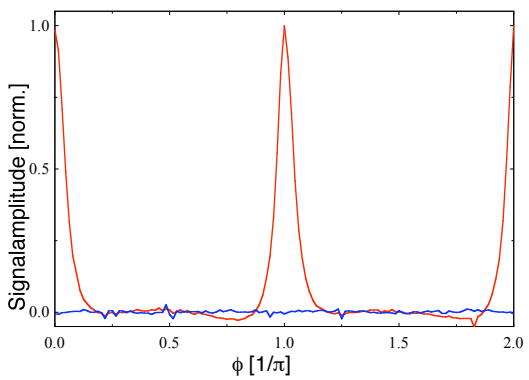


Abb. 4.11: *Abfall der Signalamplitude mit wachsender Anzahl N der Pumpzyklen. $t_1 = 0,02\mu s$, $\Delta = 0,5\mu s$*

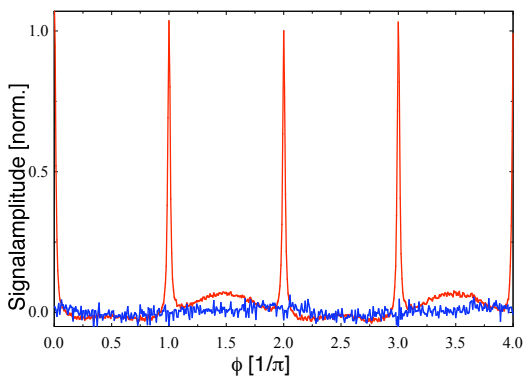
Pumpzeiten wichtiger werdenden, Korrekturterme höherer Ordnung des effektiven Hamiltonoperators (s. Kapitel 2.7) wird das Signal mit wachsendem N kleiner [BMGP85]. Abbildung 4.11 zeigt den gemessenen Abfall. Nach $N = 21$ Basispumpsequenzen in der Präparation und der Mischphase, dies entspricht 336 Pulsen, beträgt die Amplitude des FIDs nur noch 4% des FIDs nach einem Zyklus ($N = 1$). Speziell bei den zur Gewinnung von Multiquanten-Spektren nötigen 2D-Verfahren (z.B. PI und TPPI, s. Kapitel 2.7.2) bedeutet dies eine, durch die nötig werdende Akkumulation des Signals, stark ansteigende Messdauer bei wachsender Pumpdauer.

4.2.2 Multiquanten-Spektren und Anzahl der korrelierten Spins

Mit Hilfe des in Kapitel 2.7.2 erläuterten phaseninkrementierten PI-Multiquanten-Experiments [SBLP88] wurden Multiquanten-Spektren der ^1H-Spins in Adamantan mit Pumpzeiten von bis zu 788 μs aufgenommen. In den 2D-Experimenten wurde $t_1 = 0,02\ \mu s$ gewählt, um für die jeweils betrachtete Pumpzeit τ die mittlere Anzahl korrelierter Spins $\bar{K}$ beim besten Signal-zu-Rauschverhältnis [Emi85] zu bestimmen. Im PI-Experiment sind die Dimensionen des resultierenden 2D-Datensatzes durch t_2, also der Zeit für die Datenaufnahme des FIDs, und durch den nur in der Präparation variierten Phasenfaktor ϕ gegeben. Abbildung 4.12 zeigt die Entwicklung der Signalamplitude mit dem Phasenfaktor ϕ an zwei Beispielen. Da



(a) $t_1 = 0,02\ \mu s$, $t_p = 2,128\ \mu s$, $N = 12$

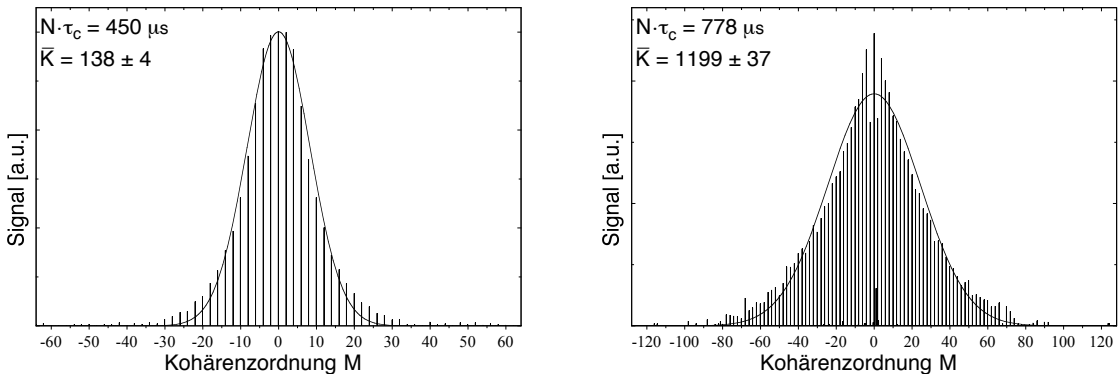


(b) $t_1 = 0,02\ \mu s$, $t_p = 3,324\ \mu s$, $N = 15$

Abb. 4.12: *Signalamplitude in Abhängigkeit des Phasenfaktors ϕ für die jeweils angegebenen experimentellen Parameter.*

mit $H^{\pm 2}$ nur gerade Kohärenzordnungen M angeregt werden, ergibt sich aus Formel (2.97) eine π-Periodizität der Signalamplitude. Allgemein beträgt die Periode 2π. Durch Wiederholung des Experiments über mehrere 2π-Perioden wird die Anzahl der Punkte in, den durch Fouriertransformation bezüglich ϕ erhaltenen Multiquantenspektren, erhöht. Eine Messung über eine 2π-Periode liefert nach der Transformation nur einen Datenpunkt zwischen den angeregten geraden Kohärenzordnungen. Dieser Datenpunkt sollte, da durch $H^{\pm 2}$ nur gerade Kohärenzordnungen angeregt werden, einer Signalintensität von Null entsprechen. Durch Pulsfehler können aber auch ungerade Kohärenzordnungen angeregt werden. Um diese vom Rauschen zu unterscheiden, kann, wie in Abbildung 4.12 (b), über zwei 2π-Perioden gemessen werden. Dann stehen im Multiquanten-Spektrum zwischen den geraden Kohärenzordnungen drei Datenpunkte zur Verfügung. Das zur künstlichen Erzeugung der Resonanzverschiebung (s. Kapitel 2.7.2) genutzte Phaseninkrement $\Delta\phi$ ist nach Formel (2.99) so gewählt worden, dass bei der Fouriertransformation bezüglich ϕ keine hohen Kohärenzordnungen durch Aliasing zu

den niedrigen Ordnungen gefaltet werden. Abbildung 4.13 zeigt die Multiquanten-Spektren, welche aus der Fouriertransformation der Daten aus Abbildung 4.12 folgen. Die Signalanteile



(a) $t_1 = 0,02\ \mu s$, $t_p = 2,128\ \mu s$, $N = 12$

(b) $t_1 = 0,02\ \mu s$, $t_p = 3,324\ \mu s$, $N = 15$

Abb. 4.13: *PI-Multiquanten-Spektren von Adamantan für die jeweils angegebenen experimentellen Parameter. Zusätzlich sind die nach (4.4) angepassten Gaußfunktionen eingezeichnet.*

der einzelnen Kohärenzordnungen erscheinen aufgrund des PI -Multiquanten-Experiments als δ-Funktionen [Emi85]. Bei längeren Pumpzeiten können immer höhere Kohärenzordnungen angeregt werden, womit die Multiquanten-Spektren breiter werden. Mit der Zahl der Pulse steigt im Allgemeinen der Einfluss von Pulsfehlern, wodurch sich in den Multiquanten-Spektren zunehmend Artefakte wie z.B. Kohärenzen ungerader Ordnung zeigen (vgl. Abbildung 4.13 (a) und (b)).
Da die Verteilung der Intensität unter der Annahme, dass alle Kohärenzen mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden, von der Anzahl der möglichen zu einer Kohärenzordnung M beitragenden Übergänge abhängt, lässt sich die Zahl der korrelierten Spins K mit Hilfe der Approximation (2.102) über die Gaußfunktion

$$f(M) \propto \exp\left(\frac{-M^2}{K}\right) \tag{4.4}$$

ermitteln. Somit kann man die Anzahl der korrelierten Spins bestimmen, obwohl die höchsten Kohärenzordnungen wegen des endlichen Rauschens experimentell nicht mehr beobachtbar sind.[3] Abweichungen dieses einfachen statistischen Verhaltens sind speziell bei hohen Kohärenzordnungen zu erkennen, wo in der Regel eine größere Signalintensität gemessen wird

[3] In Abbildung 4.13 (b) ist die höchste eindeutig gegenüber dem Rauschen unterscheidbare Kohärenzordnung $M = 76$.

[MWWP84]. Die Anpassung der Gaußfunktion (4.4) an die Multiquanten-Spektren (schwarze Kurven in Abbildung 4.13) liefert, da immer eine Mittelung über ein Ensemble von Subsystemen stattfindet, die mittlere bzw. effektive Anzahl korrelierter Spins $\bar{K}$ eines typischen Subsystems des Gesamtensembles [Lac96].
Abbildung 4.14 zeigt die Entwicklung der mittleren Anzahl korrelierter Spins $\bar{K}$ in Abhängigkeit der Pumpdauer $N \cdot \tau_c$. Es zeigt sich ein schneller Anstieg der mittleren Anzahl korrelierter

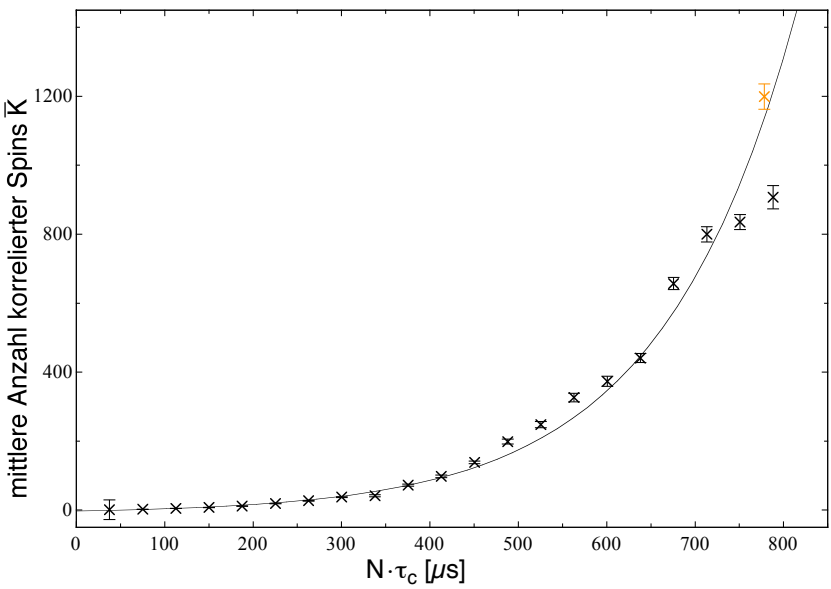


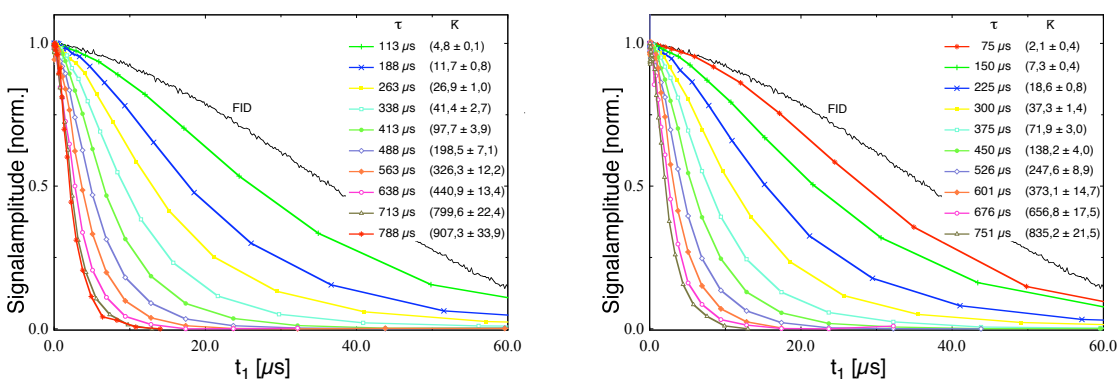
Abb. 4.14: *Mittlere Spinclustergröße in Abhängigkeit der Evolutionszeit unter dem Einfluss von $H^{\pm 2}$. Schwarze Datenpunkte entsprechen einer Messreihe mit der Pulslänge $t_p = 2,128\mu s$, der orangefarbene einer Messung mit $t_p = 3,324\mu s$.*

Spins bei wachsender Pumpzeit. Die durchgehende Linie stellt eine an die Daten angepasste Exponentialfunktion dar, sie soll jedoch nur das sehr schnelle Anwachsen der Zahl korrelierter Spins verdeutlichen. Das Wachstum der Spinclustergröße mit der Pumpzeit hängt von der Verteilung der Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten d_{ij} ab. Wegen der großen Anzahl dieser Kopplungskonstanten ist es für gewöhnlich nicht möglich, einen funktionellen Zusammenhang abzuleiten. Experimentell ist für das Wachstum der Spinclustergröße auch die Effizienz der Pumpsequenz zu berücksichtigen. Hier fließen speziell Pulsfehler ein, deren Einfluss auch von der gewählten Pulslänge t_p abhängt (vgl. Kapitel 3.3). Ein weiterer Aspekt ist die Zykluszeit der Basispumpsequenz τ_c, die neben t_p auch durch die Wahl des Pulsabstands Δ bestimmt wird. Die in Abbildung 4.14 schwarz dargestellten Daten der Hauptmessreihe ($t_p = 2,128\ \mu s$, $\tau_c = 37,536\ \mu s$) sind offenbar in guter Übereinstimmung mit der orange dargestellten Ver-

gleichsmessung ($t_p = 3,324\ \mu s$, $\tau_c = 51,888\ \mu s$), wobei scheinbar bei den hohen N der Hauptmessreihe die Pumpeffizienz wegen der hohen Zahl von Pulsen abnimmt. Somit sollte es möglich, sein ein optimales Verhältnis von einer nicht zu kurz gewählten Pulslänge t_p und einer nicht zu langen resultierenden Zykluszeit τ_c zu finden, bei der höhere Kohärenzen bei möglichst wenigen fehlerbehafteten Pulsen angeregt werden können. Dies stellt wegen der nötigen Vorbereitungen des Spektrometers auf Multipuls-Experimente einen erheblichen experimentellen Aufwand dar. Prinzipiell findet auch Dekohärenz während der Präparation statt, wodurch das Wachstum der Clustergröße beeinflusst wird.

4.2.3 Skalierungsverhalten der mittleren Dekohärenzraten

Ein nutzbringender Quanten-Computer muss über sehr viele Qubits verfügen, somit interessiert speziell die Dekohärenz von vielen gekoppelten Spins. Bei der Ausführung eines Quanten-Algorithmus wird die Information über den ganzen adressierbaren Hilbertraum verteilt, dementsprechend ist es sinnvoll mittlere Dekohärenzraten zu betrachten [MS03].
Die mittleren Dekohärenzraten für eine bestimmte Spinclustergröße werden über den Abfall der Signalamplitude mit wachsender Evolutionszeit t_1 bei fester Pumpzeit τ gemessen. Während der Evolution zerfallen die zuvor erzeugten Kohärenzen unter dem Einfluss des Dipol-Dipol-Hamiltonoperators $(H_D)_{II}$. Abbildung 4.15 gibt die Zerfälle für verschiedene Pumpzeiten $N \cdot \tau_c$ normiert auf den FID, der den Zerfall unkorrelierter Spins darstellt, wieder. Die Datenpunkte sind zur Verdeutlichung des Verlaufs mit Linien verbunden und gemäß der



(a) *Datensätze mit ungeraden N.* (b) *Datensätze mit geraden N.*

Abb. 4.15: *Zerfall der Signalamplitude mit wachsendem t_1 für verschiedene Pumpzeiten.*

Legende den einzelnen Pumpzeiten und den sich daraus ergebenden Spinclustergrößen zugeordnet. Mit steigender Clustergröße $\bar{K}$ zeigt sich eine schnellere Dekohärenz. Als Maß für die

mittlere Dekohärenzrate wird der Kehrwert der Zeit genommen, bei der das Signal auf 1/e der Amplitude bei $t_1 = 0$ zerfallen ist. Dazu wird den Datensätzen jeweils im Zeitbereich eine Gaußfunktion angepasst:

$$S(t_1) = C \exp\left(-kt_1^2\right). \tag{4.5}$$

Aus ihrem Abfall auf C/e nach $t_{1/e} = 1/\sqrt{k}$ ergibt sich die Dekohärenzrate zu $\sqrt{k}$. Das Skalierungsverhalten der so definierten Dekohärenzrate ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die

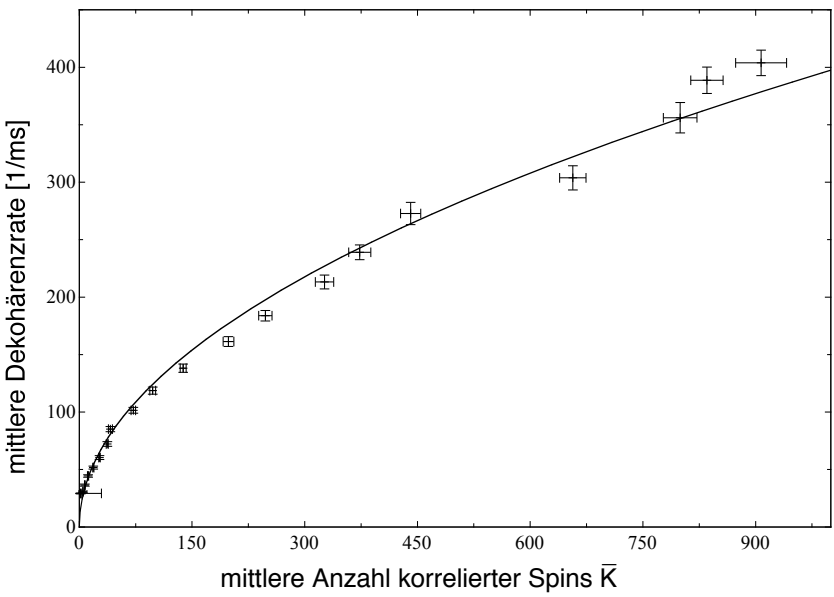


Abb. 4.16: *Skalierung der mittleren Dekohärenzrate in Abhängigkeit der mittleren Anzahl korrelierter Spins.*

durchgezogene Linie entspricht der Anpassung von $\left(const. \cdot \sqrt{\overline{K}}\right)$ an die Daten. Dieses zur Quadratwurzel der Spinclustergröße proportionale Skalierungsverhalten wurde experimentell zuerst von H. G. Krojanski und D. Suter beobachtet [KS04]. Die zugrunde liegenden Daten wurden an einem 360 MHz Spektrometer und ebenfalls an Adamantan gemessen. Zur Bestimmung der Clustergrößen und der Dekohärenzraten wurde dort jedoch das TPPI-Multiquanten-Experiment genutzt. Die hier gezeigten Daten verifizieren die dort vorgestellten Ergebnisse unabhängig vom experimentellen Aufbau und der benutzen Methode.
In einer kürzlich von A. Fedorov und L. Fedichkin veröffentlichten Arbeit [FF05] wird der Zerfall der Signalamplitiude mit wachsendem t_1 durch

$$S(t_1) = \frac{p}{\sqrt{K\alpha t_1^2 + 1}} + (1-p)\exp\left(-\frac{K}{2}\alpha t_1^2\right) \tag{4.6}$$

beschrieben. Dies stellt eine Approximation, exakt bis zur zweiten Ordnung der Zeit t_1, unter Vernachlässigung von Energieaustausch zwischen den Spins während der Evolution dar. Dabei bedeutet $\alpha = M_2/9$, wobei M_2 das zweite Moment darstellt. Der Korrelationsgrad p der Spins ist als

$$p = \frac{1}{K} \frac{\left(\sum_i d_{ij}\right)^2}{\sum_i d_{ij}^2} \tag{4.7}$$

definiert und somit nur von der räumlichen Anordnung der Spins abhängig. $S(t_1)$ beschreibt den Zerfall des Signals unter Berücksichtigung des Einflusses einer teilweise aus unkorrelierten und vollständig korrelierten Spins bestehenden Umgebung. Es zeigt sich zu Anfang ein schneller Zerfall aufgrund des dephasierenden Einflusses unkorrelierter Spins und zu späteren Zeiten t_1 ein langsamer Zerfall durch die Störungen von korrelierten Spins. Abbildung 4.17 zeigt exemplarisch den Zerfall mit t_1 für $\bar{K} = 97,7 \pm 3,9$ mit der Anpassung von $S(t_1)$ nach (4.6) an die Datenpunkte. Zusätzlich wurden die Fälle eines Korrelationsgrads $p = 1$ und 0

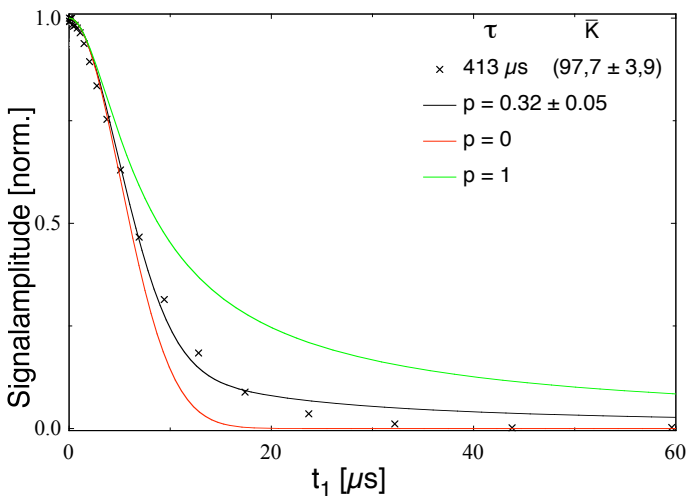


Abb. 4.17: *Zerfall der Signalamplitude mit wachsendem t_1 für $\bar{K} = 97,7 \pm 3,9$. Die Kurven zeigen die Funktion (4.6) mit unterschiedlichen Werten für p.*

eingezeichnet. Die Abweichungen von den Daten für große t_1 können durch Terme höherer Ordnung in der Entwicklung von (4.6) erklärt werden [FF05]. Die Anpassungen von (4.6) an den gesamten Datensatz[4] ergibt für den Korrelationsgrad der ^1H-Spins in Adamantan $p = 0,34 \pm 0,03$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Standardabweichung mit dem von Fedrov und Fedichkin aus den Daten von [KS04] ermitteltem $p = 0,33$ überein.

[4]Es wurden wegen der in [FF05] benutzten Näherungen nur die Datensätze mit $\bar{K} > 7$ berücksichtigt.

4.3 Heteronukleare Experimente

Für die im Folgenden näher beschriebenen heteronuklearen Experimente wurde die in Kapitel 4.1.2 beschriebene mit ^{13}C-Kernen angereicherte Glyzin-Pulverprobe benutzt. Dabei werden zwischen den ^{13}C-Kernspins Kohärenzen angeregt, deren Zerfall unter dem Einfluss der experimentell skalierten heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ^{1}H- und ^{13}C-Kernen beobachtet wird.
Abbildung 4.18 zeigt schematisch die verwendete Pulsfolge der heteronuklearen Experimente. Das Experiment teil sich dabei in zwei Teile. Dabei findet im ersten Teil (CP) ein Polarisati-

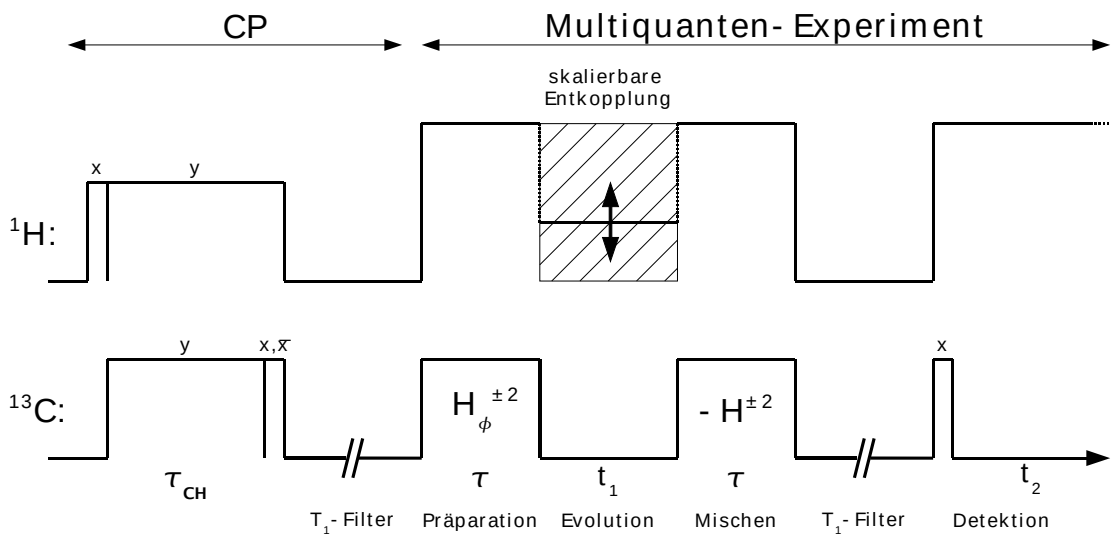


Abb. 4.18: *Pulsfolge der heteronuklearen Experimente. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

onsübertrag von den ^{1}H- auf die ^{13}C-Kernspins statt. Erst im zweiten Teil wird das eigentliche Multiquanten-Experiment durchgeführt.

CP-Teil

Obwohl eine ^{13}C angereicherte Probe verwendet wird, ist das Signal aufgrund des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses wesentlich kleiner als ein vergleichbares ^{1}H-Signal, wodurch eine Akkumulation erforderlich wurde. Die Zeit zwischen zwischen zwei Akkumulationen ist dabei abhängig von der longitudinalen Relaxationszeit T_1. Diese ist bei ^{13}C-Kernspins aufgrund der kleineren Kopplungen in der Regel (vgl. Tabelle 4.2) wesentlich länger als bei den ^{1}H-Kernen. Beide genannten Effekte verlängern die nötige Messzeit erheblich. Mit Hilfe des

CP-Experiments (s. Kapitel 2.6.2) kann dies teilweise kompensiert werden. Bei diesem wird die Polarisation der ^1H-Kernspins auf die ^{13}C-Kerne übertragen. Da nun die kürzere T_1-Zeit der ^1H-Kerne maßgeblich ist, kann das Experiment in gleicher Zeit deutlich häufiger wiederholt werden. Das ^{13}C-Signal ist dabei, wegen der erhöhten Polarisation (s. Kapitel 2.6.2), selbst größer.
Nach dem τ_{CH} dauernden Polarisationsübertrag ist die Magnetisierung, im gezeigten Beispiel, entlang der y-Achse des rotierenden Koordinatensystems ausgerichtet. Anschließend wird auf dem ^{13}C-Kanal ein $\bar{x}$- bzw. x-Puls eingestrahlt, der die ^{13}C-Magnetisierung auf die z- bzw. -z-Achse des rotierenden Koordinatensystems dreht.[5] Danach folgt der T_1-Filter, der eine Pause, die lang gegen T_2 aber kurz gegenüber T_1 der ^{13}C-Kernspins ist, darstellt. Hier können transversale Magnetisierungsanteile zerfallen, die aufgrund von Pulslängenfehlern entstehen könnten. Die gewünschte longitudinale ^{13}C-Magnetisierung bleibt wegen der langen longitudinalen Relaxationszeit T_1 erhalten.

Multiquanten-Teil

Dem CP-Teil folgend wird auf der ^{13}C-Seite eine zum homonuklearen Experiment analoge Pulsfolge einstrahlt. Die Zeitabfolge und die Bedeutung der einzelnen Phasen auf der ^{13}C-Seite sind mit dem homonuklearen Experiment (s. Kapitel 4.2) weitestgehend identisch, weshalb hier nur auf die Unterschiede eingegangen werden soll. Diese liegen im Wesentlichen darin begründet, dass während der Präparation und des Mischens auf der ^{13}C-Seite die homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter den ^{13}C-Kernen dominieren soll. Während dieser Phasen muss somit die ansonsten bei Betrachtung der ^{13}C dominante (vgl. Abbildungen 4.5 und 4.6) heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ^1H- und ^{13}C-Spins entkoppelt werden. Dies wird hier durch Einstrahlung einer ausreichend starken Radiofrequenz (CW-Entkopplung) auf dem ^1H-Kanal erreicht. Die (Puls-) Phase spielt dabei keine Rolle und wird der Einfachheit halber auf y gelassen. Da bei der verwendeten Probe die chemische Verschiebung größer ist als die durch homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ^{13}C-Kernen hervorgerufene Linienverbreiterung (s. Kapitel 4.1.2), musste die Basispumpsequenz diesbezüglich modifiziert werden. Auf die erfolgten Änderungen gegenüber der homonuklearen Basispumpsequenz wird in Abschnitt 4.3.2 eingegangen.
Während der Evolutionsphase des Multiquanten-Experiments wird die Stärke der CW-Entkopplung von annähernd keiner Entkopplung bis zum Maximalwert, der während der Präparation, dem Mischen und der Detektion genutzt wird, variiert. Auf diese Weise kann das Skalierungsverhalten der Dekoharenz mit variierender Kopplung zwischen den ^1H- und den ^{13}C-Kernen untersucht werden.
Nach dem Mischen wird die CW-Entkopplung für die Dauer des zweiten T_1-Filters erneut ausgeschaltet. Durch Pulsfehler entstandene transversale Magnetisierung kann durch die nun wieder wirkende heteronukleare Kopplung schneller zerfallen. Für die Detektion wird die Ent-

[5] Dies stellt einen einfachen Phasenzyklus zur Verminderung von Störsignalen dar. Das während der Detektion aufgezeichnete Signal wird entsprechend der Pulsphase ($\bar{x}$- bzw. x) phasengerecht aufsummiert.

kopplung mit voller Stärke eingeschaltet, damit ein möglichst langes ^{13}C-Signal betrachtet werden kann.

4.3.1 Abstimmung des Polarisationsübertrags und der heteronuklearen Entkopplung

Während der Präparation und des Mischens findet CW-Entkopplung auf der ^1H-Seite und die Einstrahlung von vielen Radiofrequenz-Pulsen auf der ^{13}C-Seite statt. Ein möglicher Polarisationsübertrag an dieser Stelle ist unerwünscht. Es müssen hier die Pulsleistungen so gewählt werden, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung (s. Gleichung (2.87)) nicht erfüllt wird. Aufgrund der beschriebenen Wechselwirkungen (s. Kapitel 4.1.2) sind die ^{13}C- und ^1H-Spektren verbreitert, wodurch ein Pulsleistungsbereich entsteht, in dem die Hartmann-Hahn-Bedingung zumindest teilweise erfüllt ist. Damit sie für die allermeisten ^{13}C- und ^1H-Kernspins nicht erfüllt wird, sollten sich die Stärken der B_1-Felder um mehr als die Breite des ^1H-Spektrums [Eng96] unterscheiden. Nach erfolgter Einstellung des ^{13}C-Kanals für Multipuls-Experimente (s. Kapitel 3.3) betrug die 90°-Pulslänge $t_{\frac{\pi}{2},^{13}C} = 14,128\ \mu s$, was nach

$$\gamma \frac{B_1}{2\pi} = \nu_1 = \frac{1}{4 \cdot t_{\frac{\pi}{2}}} \tag{4.8}$$

eine zur B_1-Feldstärke korrespondierende Frequenz von etwa $\nu_{1,^{13}C} = 18\ kHz$ ergibt. Die maximale Enkopplungsleistung muss einerseits ausreichen, um die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung heraus zu mitteln, andererseits darf weder der genutzte Leistungsverstärker noch der Probenstab während der bis zu 16 ms andauernden Einstrahlung Instabilitäten zeigen oder gar zerstört werden. Um eine ausreichende Pulsleistung zu bestimmen, wurden in einem zweidimensionalen Experiment ^{13}C-FIDs in Abhängigkeit der Entkopplungsleistung aufgenommen. Abbildung 4.19 zeigt die ^{13}C-Signalamplitude bei allen Entkopplungsstärken, jeweils integriert über den Bereich der Halbwertsbreite des Spektrums bei stärkster Entkopplung. Bei schwächer werdender Entkopplung wird das entsprechende ^{13}C-Spektrum breiter und die Signalamplitude im integrierten Bereich wird kleiner. Ab ca. 40 W erreicht das integrierte Signal ein Plateau, die Entkopplung der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird danach nicht mehr signifikant besser. Als maximale Entkopplungsleistung für die folgenden Experimente wurden etwa 80 W gewählt. Dies entspricht einer ^1H-90°-Pulslänge von $t_{\frac{\pi}{2},^1H} = 3,1\ \mu s$ und somit einer dem B_1 entsprechenden Frequenz von $\nu_{1,^1H} = 81\ kHz$. Während der simultanen Einstrahlung bei Präparation und Mischen kann somit kein signifikanter Polarisationsübertrag stattfinden.
Zum Erfüllen der Hartmann-Hahn-Bedingung im CP-Teil des Experiments wird die ^1H-B_1-Feldstärke (s. Formel (3.3), Seite 41) über einen Faktor Ω, der die ^1H-DDS-Spannung (s. Kapitel 3.1) regelt, während τ_{CH} entsprechend angepasst. Abbildung 4.20 zeigt die über das gesamte nach dem Polarisationsübertrag erhaltene ^{13}C-Spektrum integrierte Signalamplitude in Abhängigkeit des Skalierungsfaktors Ω, der auf die (maximale) ^1H-B_1-Feldstärke während des Entkoppelns normiert ist. Bei $\Omega = 0,236$ (ca. 5 W Pulsleistung auf der ^1H-Seite) ist

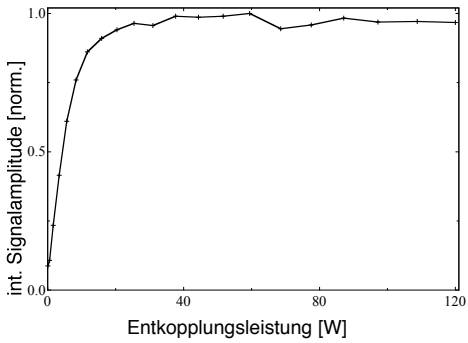


Abb. 4.19: *Integrierte ^{13}C-Signalamplitude in Abhängigkeit der Entkopplerleistung. Weitere Erklärungen in Text.*

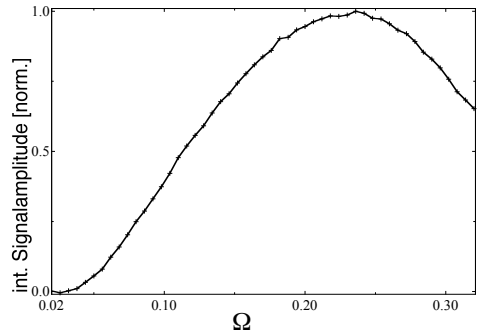


Abb. 4.20: *Integrierte ^{13}C-Signalamplitude nach dem Polarisationsübertrag in Abhängigkeit des Skalierungsfaktors Ω. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

die Hartmann-Hahn-Bedingung optimal erfüllt. Nach Kapitel 2.6.2 gibt es, aufgrund der ^1H-Relaxation mit $T_{1\rho}$ im rotierenden Koordinatensystem und der endlichen Kopplungsstärke der ^{13}C- an die ^1H-Kernspins, eine optimale Kontaktzeit τ_{CH} für den Polarisationstransfer. Abbildung 4.21 gibt die Entwicklung der integrierten Signalamplitude mit wachsender Kontaktzeit wieder. Für die weiteren Experimente wurde $\tau_{CH} = 1ms$ gewählt. Abbildung 4.22[6] zeigt die unter gleichen Bedingungen gemessenen FIDs mit und ohne Polarisationstransfer. Das mit dem CP-Experiment gewonnene Signal ist nur ca. 20% größer als das nach einem 90°-Puls ausgelesene, jedoch hat sich die Messzeit, bei in etwa gleichem Signal-zu-Rauschverhältnis, wegen der unterschiedlichen T_1-Zeiten um einen Faktor 10 verkleinert.
Während der Evolutionsphase des Multiquanten-Experiments wird die Stärke der CW-Entkopplung von annähernd keiner Entkopplung bis zum Maximalwert, der während der Präparation, dem Mischen und der Detektion genutzt wird, variiert. Um bei der späteren Betrachtung des Dekohärenzverhaltens bei verschiedenen Entkopplungsgraden ein Maß für das benutzte B_1-Feld zu haben, wurden die 90°-Pulslängen auf der ^1H-Seite in Abhängigkeit des Skalierungsfaktors Ω gemessen. Nach Formel (3.3) skaliert das B_1-Feld mit der Wurzel der Pulsleistung. Experimentell wird die Pulshöhe ($\propto$ Spannung) linear über den Faktor Ω skaliert. Damit ergibt sich auch für die Pulslänge bzw. die B_1-Feldstärke ein lineares Verhalten in Ω, das als Maß für die Entkopplung genutzt werden soll. Abbildung 4.23 zeigt die

[6] Die schnelle Oszillation an Anfang entspricht dem Nachschwingen des 100 kHz Filters, der zu Datenaufnahme genutzt wurde.

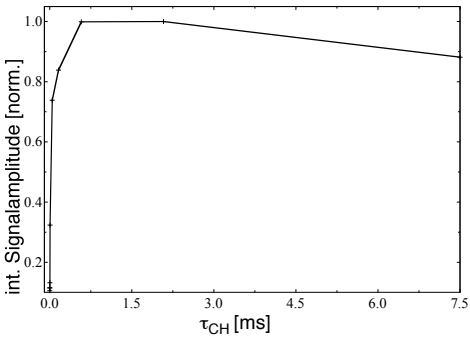


Abb. 4.21: *Integrierte ^{13}C-Signalamplitude in Abhängigkeit der Kontaktzeit τ_{CH}. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

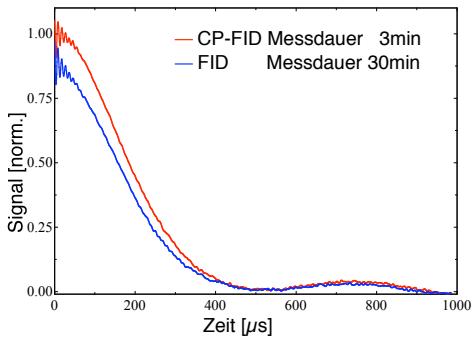


Abb. 4.22: *Vergleich des mit dem CP-Experiment gewonnenem ^{13}C-FID mit dem unter ansonsten gleichen Bedingungen gewonnenem ^{13}C-FID nach einem 90°-Puls.*

Ergebnisse für Glyzin und Wasser. Die Vergleichsmessungen für Wasser geben den linearen

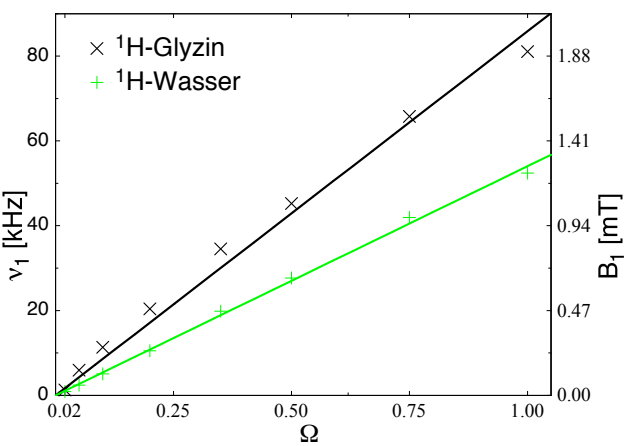


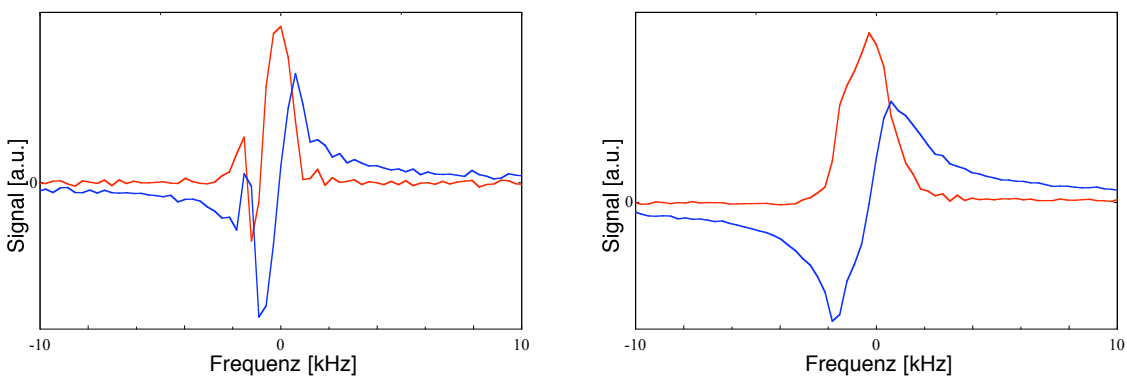
Abb. 4.23: *B_1-Feldstärken bei Verschiedenen Skalierungsfaktoren Ω für Glyzin und Wasser. Zur Verdeutlichung des annähernd linearen Verlaufs wurden Geraden an die Daten angepasst.*

Zusammenhang gut wieder, wobei die Werte beim Glyzin speziell bei kleinen Ω leichte Abweichungen vom linearen Verhalten zeigen. Dies begründet sich in der endlichen spektralen

Anregungsbreite der Pulse, die bei zu langen Pulslängen bzw. zu kleinen Ω nicht mehr das ganze ^1H-Glyzinspektrum anregen können. Die Linienbreite der ^1H in Wasser liegt bei nur einigen Hz, so dass auch sehr lange Pulse das ganze Spektrum anregen können.

4.3.2 Anpassung und Effizienz der heteronuklearen Basispumpsequenz

Wie in Kapitel 4.1.2 erörtert, ist im untersuchten Glyzin die chemische Verschiebung (H_{cs}) größer als die Dipol-Dipol-Kopplung ($(H_D)_{II}$). Bei der Entwickung (s. Kapitel 2.5) des gemittelten Hamiltonoperators können somit vorher vernachlässigbare Terme signifikant werden. Da H_{cs} und $(H_D)_{II}$ nicht vertauschen, wird die kohärente Mittelung von $(H_D)_{II}$ durch H_{cs} gestört bzw. es entstehen große $H_{cs}/(H_D)_{II}$-Kreuzterme im resultierenden effektiven Hamiltonoperator. Eine Übernahme der Basispumpsequenz aus Abbildung 4.9 resultiert auch im Fall eines einfachen Zeitumkehrexperiments ($t_1 = 0$) in einem ^{13}C-Spektrum mit veränderter Linienform (vgl. Abbildung 4.24 (a) und 4.6 (Seite 65)). Um den Einfluss der chemischen Ver-



(a) *unangepasste Basispumpsequenz (nach Abb. 4.9)*

(b) *angepasste Basispumpsequenz (nach Abb. 4.25)*

Abb. 4.24: ^{13}C*-Spektrum von Glyzin nach Zeitinversionsexperiment mit un- bzw. angepasster Basispumpsequenz. Beide Spektren wurden mit* $N = 2$ *und* $\tau_c = 1356,288$ μs *aufgenommen.*

schiebung zu beseitigen, wurden 180°-Pulse in die Pulssequenz eingefügt (s. auch Formel 4.2). Diese sollen H_{cs} während der Zykluszeit τ_c refokussieren. Abbildung 4.25 zeigt die entsprechend angepasste Basispumpsequenz. Die Mitten der 90°-Pulse (schraffiert) liegen bei $\tau_c/24$, $5\tau_c/24$, $7\tau_c/24$, $11\tau_c/24$, $13\tau_c/24$, $17\tau_c/24$, $19\tau_c/24$ und $23\tau_c/24$. Bei den Zeiten $(2n+1)\tau_c/48$, mit n=0,1,2,..., 23, liegen die Mitten der 24 180°-Pulse, die zur Refokussierung der chemischen Verschiebung benutzt werden [AT99]. Für ideale δ-Pulse erzeugt auch diese Pulssequenz den

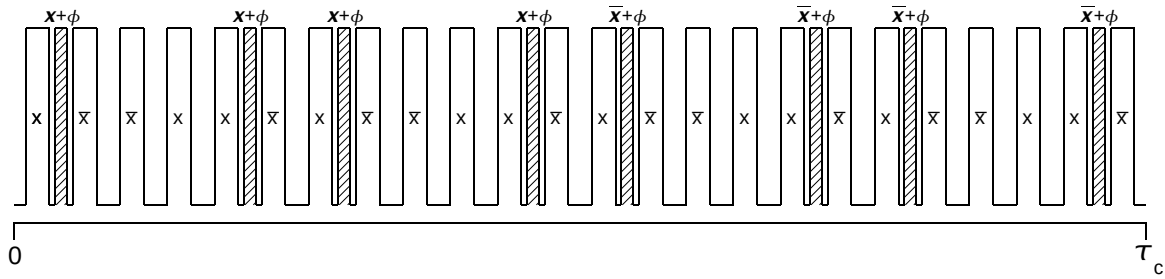


Abb. 4.25: *Angepasste Basispumpsequenz für die heteronuklearen Experimente. Die schraffierten x bzw. $\bar{x}$-90°-Pulse sollen die Multiquanten-Kohärenzen erzeugen. Zwischen diesen sind die zum Ausmitteln der chemischen Verschiebung genutzten 180°-Pulse mit ihren Phasen dargestellt. Gezeigt ist nur die Pulssequenz der Präparation, mit den nur hier addierten Phasen ϕ. Analog zur homonuklearen Basispumpsequenz folgt die Pulsfolge des Mischens durch Ersetzen der acht schraffierten Pulse durch y-Pulse.*

gemittelten Hamiltonoperator $H^{\pm 2}$. Um die endlichen Pulslängen zu berücksichtigen, wurden die Pausen zwischen benachbarten 90°- und 180°-Pulsen zu $\tau_c/192$ und zwischen benachbarten 180°-Pulsen zu $\tau_c/48$ gewählt. Die Zykluslänge ergibt sich dabei über die 90°-Pulslänge zu $\tau_c = 96 \cdot t_{\frac{\pi}{2}}$. Die Refokussierung der chemischen Verschiebung findet somit auf einer Zeitskala von $\tau_{echo} = \tau_c/24$ statt. Damit der Einfluss von H_{cs} vernachlässigbar wird, sollte

$$||H_{CS}|| \cdot \tau_{echo} < 1 \tag{4.9}$$

hinreichend gut erfüllt sein [AT99]. Wie im homonuklearen Fall sollte auch

$$||H_D|| \cdot \tau_c < 1 \tag{4.10}$$

erfüllt sein, damit die Zeitentwicklung über den gemittelten Hamiltonoperator nach (2.91) beschrieben werden kann [Hae76]. Nach Vorbereitung der ^{13}C-Seite des Spektrometers auf Multipuls-Experimente betrug die 90°-Pulslänge $t_{\frac{\pi}{2},^{13}C} = 14,128\ \mu s$, womit sich eine Zykluszeit von $\tau_c = 1356,288\ \mu s$ ergibt. Schätzt man $||H_{CS}||$ und $||H_D||$ über die Halbwertsbreiten der Spektren (Abb. 4.6 und Abb. 4.8) ab, ergibt sich:

$$||H_{CS}|| \cdot \tau_{echo} \approx 0,12 < 1 \qquad\qquad ||H_D|| \cdot \tau_c \approx 0,66 < 1. \tag{4.11}$$

Somit sind die Bedingungen (4.9) und (4.10) näherungsweise erfüllt. Abbildung 4.24 (b) zeigt das ^{13}C-Glyzinspektrum nach einem einfachen Zeitumkehrexperiment mit der angepassten Basispumpsequenz. Es entspricht dem in Abbildung 4.6 gezeigten Spektrum. Der zugehörige

FID ist um einen Faktor 12 größer als der unter ansonsten gleichen Bedingungen ($N = 2$, $\tau_c = 1356,288\ \mu s$) aufgenommene FID, dessen Fouriertransformierte in Abbildung 4.24 (a) dargestellt ist.
Mit Wiederholung der Basispumpsequenz nimmt die Signalhöhe schnell ab. Nach $N = 5$ Zyklen in Präparation und Mischphase, dies entspricht 320 Pulsen, beträgt die Höhe des Signals lediglich noch 2% des Wertes nach einem Zyklus ($N = 1$). Abbildung 4.26 gibt die FIDs für verschiedene Basispumpzykluswiederholungen N wieder. Nach einer Fouriertransformation zeigen diese alle Spektren, die dem ^{13}C-Spektrum nach einer einfachen 90°-Puls-Anregung entsprechen (s. Abbildung 4.6). Die hohe Anzahl von Pulsen pro Basispumpsequenz und die

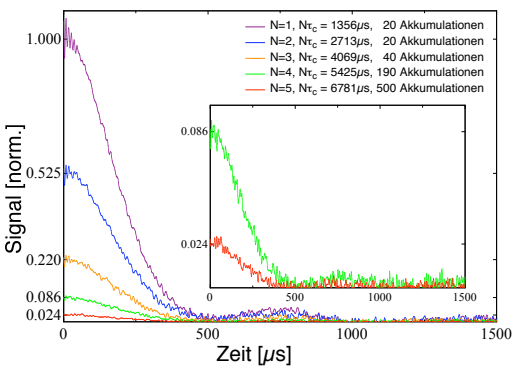


Abb. 4.26: *Glyzin ^{13}C-FIDs nach N Basispumpsequenzzyklen, mit Angabe der jeweils verwendeten Anzahl von Akkumulationen bei der Datenaufnahme.*

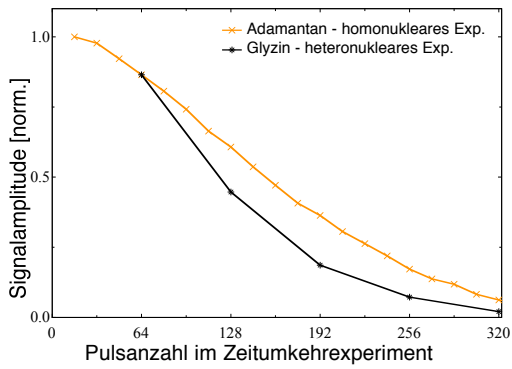


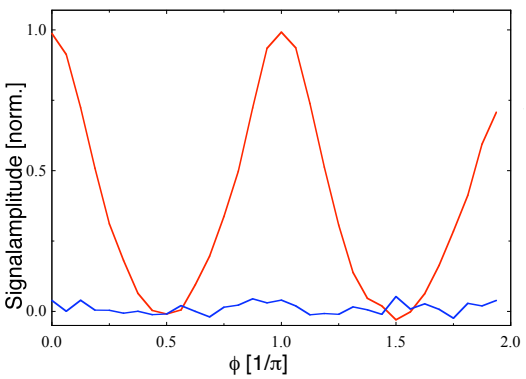
Abb. 4.27: *Signalabfall in Abbhängigkeit der Pulsanzahl des Zeitumkehrexperiments für die homonukleare und die heteronuklearen Basispumpsequenz. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.*

damit verbundenen Pulsfehler begrenzen somit die maximal sinnvolle Pumpdauer auf $6,8\ ms$.
In Abbildung 4.27 werden die Signalhöhen nach einem Zeitumkehrexperiment in Abhängigkeit der Pulsanzahl für das homonukleare Experiment mit Adamantan und für das heteronukleare Experiment mit Glyzin verglichen. Die Signalhöhe ist dabei für Adamantan auf das Signal nach einem Pumpzyklus, also insgesamt 16 Pulsen im Zeitumkehrexperiment, normiert. Bei Glyzin wurde das Signal nach einem Zyklus der angepassten Basispumpsequenz, also insg. 64 Pulsen, an die Höhe des Adamantansignals nach ebenfalls 64 Pulsen (4 Zyklen) angeglichen. Der qualitative Vergleich zeigt, dass die Signalhöhe bei der heteronuklearen Pumpsequenz etwas schneller mit der Anzahl der Pulse abfällt als bei der homonuklearen. Beim hetero-

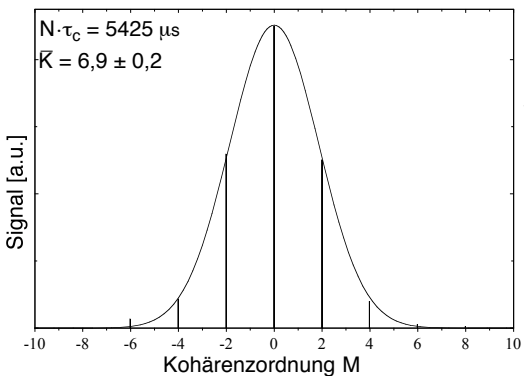
nuklearen Experiment gibt es jedoch mehr Faktoren, die eine Rolle spielen. Die heteronukleare Entkopplung während der Präparation und der Mischphase ist nur in guter Näherung vollständig aufgehoben. Dies gilt natürlich auch für die chemische Verschiebung. Unter diesen Gesichtspunkten scheint die angepasste Basispumpsequenz eine vergleichsweise gute Effizienz zu haben.

4.3.3 Anzahl der korrelierten Spins

Durch die, im Vergleich zu den ^1H-Kernen von Adamantan, ca. 25-mal schwächere Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den ^{13}C-Kernen der verwendeten Glyzinprobe (s. Kapitel 4.1.2) werden wesentlich längere Präparationsphasen benötigt. Analog zu den homonuklearen Experimenten wurden mit Hilfe des PI-Experiments Multiquanten-Spektren aufgenommen und entsprechend ausgewertet (vgl. Kapitel 4.2.2). Abbildungen 4.28 zeigt exemplarisch die Signalamplitude in Abhängigkeit des Phasenfaktors ϕ und das über Fouriertransformation daraus folgende Multiquanten-Spektrum für $N = 4$ Zykluswiederholungen. Wie bei den homo-



(a) *Signalamplitude in Abhängigkeit des Phasenfaktors ϕ.*



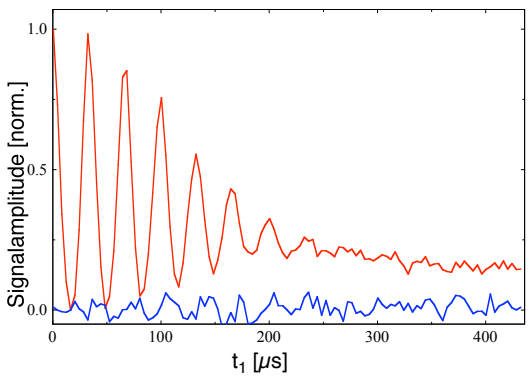
(b) *PI-Multiquanten-Spektrum und angepasste Gaußfunktion.*

Abb. 4.28: *Signalamplitude in Abhängigkeit des Phasenfaktors und PI-Multiquanten-Spektrum. Jeweils für $t_1 = 0,38\ \mu s$, $\Omega = 1$ und $N = 4$.*

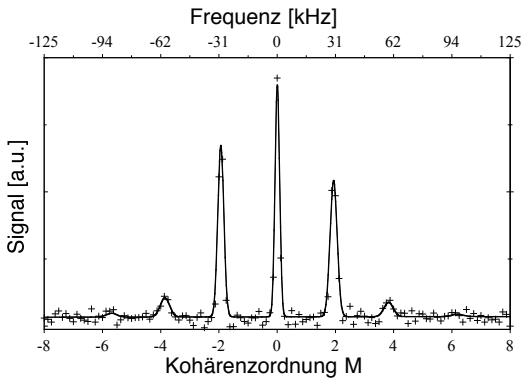
nuklearen Experimenten wurde die kürzeste Evolutionszeit $t_1 = 0,38\mu s$[7] gewählt, um die mittlere Anzahl korrelierter Spins $\bar{K}$ beim besten Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bestimmen. Zusätzlich wird für die CW-Entkopplung der größte Wert $\Omega = 1$ gewählt. Zum Vergleich

[7] Um die Daten konsistent zu halten, wurde immer dasselbe Pulsprogramm benutzt und nur die benötigten Parameter geändert. Bei der Evolutionsphase muss die Pulshöhe verändert werden können. Das Ändern der Amplitude zu Beginn und zum Ende der Evolutionsphase dauert insg. $0,36\ \mu s$, womit auch die kürzeste Evolutionsphase gegenüber den homonuklearen Experimenten ($0,02\ \mu s$) entsprechend länger wird.

wurde auch ein Multiquanten-Spektrum mit dem TPPI-Experiment aufgenommen (s. Kapitel 2.7.2). Abbildung 4.29 zeigt die Signalamplitude in Abhängigkeit von t_1 und das dazu gehörige Multiquanten-Spektrum. Beim zweidimensionalen TPPI-Experiment ist eine Zeitachse durch



(a) *TPPI-Signalamplitude in Abhängigkeit der Evolutionszeit t_1.*



(b) *TPPI-Multiquanten-Spektrum und angepasste Gaußfunktionen.*

Abb. 4.29: *TPPI-Signalamplitude in Abhängigkeit der Evolutionszeit und TPPI-Multiquanten-Spektrum mit angepassten Gaußfunktionen. Jeweils für $\Delta t_1 = 4\ \mu s$, $\Delta\phi = \frac{2\pi}{16}$, $\Omega = 1$ und $N = 4$.*

t_2, also die Zeit für die Datenaufnahme der FIDs, und die andere durch t_1 gegeben, wobei die letztere mit Δt_1 inkrementiert wird. Um die einzelnen Kohärenzordnungen im Multiquanten Spektrum voneinander zu trennen, wird der nur in der Präparation benutzte Phasenfaktor ϕ proportional zu t_1 inkrementiert. Bei der Wahl von Δt_1 und $\Delta\phi$ müssen die Gleichungen (2.101), (2.99) und (2.98) beachtet werden, damit im Multiquanten-Spektrum die Auflösung und die Separation der einzelnen Kohärenzordnungen ausreicht und kein Aliasing auftritt. In einem komplexen Spinsystem gibt es viele Übergangsfrequenzen $(\omega_i - \omega_j)$, die zu einer Kohärenzordnung vom Signal (2.97) (Seite 25) beitragen. Mit der Evolution in t_1 beim TPPI-Experiment führt dies zu einer Linienverbreiterung im Multiquanten-Spektrum [SBLP88]. Dem Multiquanten-Spektrum werden die Gaußfunktionen

$$f(\nu) = \sum_i \left(A_i \exp\left(-c_i \left(\nu - \nu_i \right)^2 \right) \right), \tag{4.12}$$

Amplituden A_i, Mittenfrequenz ν_i der i. Kohärenzordnung

angepasst. Die Signalamplituden zur Zeit $t_1 = 0$ der einzelnen Kohärenzordnungen sind gleich der von der jeweiligen Gaußfunktion eingeschlossenen Fläche. Über die Anpassung der Gaußfunktion (4.4) an die Verteilung der Signalamplituden der Kohärenzordnungen lässt sich auch hier die mittlere Anzahl korrelierter Spins $\bar{K}$ bestimmen. Abbildung 4.30 zeigt die mittlere

Spinclustergröße $\bar{K}$ in Abhängigkeit der Pumpdauer $N \cdot \tau_c$. Das TPPI-Experiment liefert im

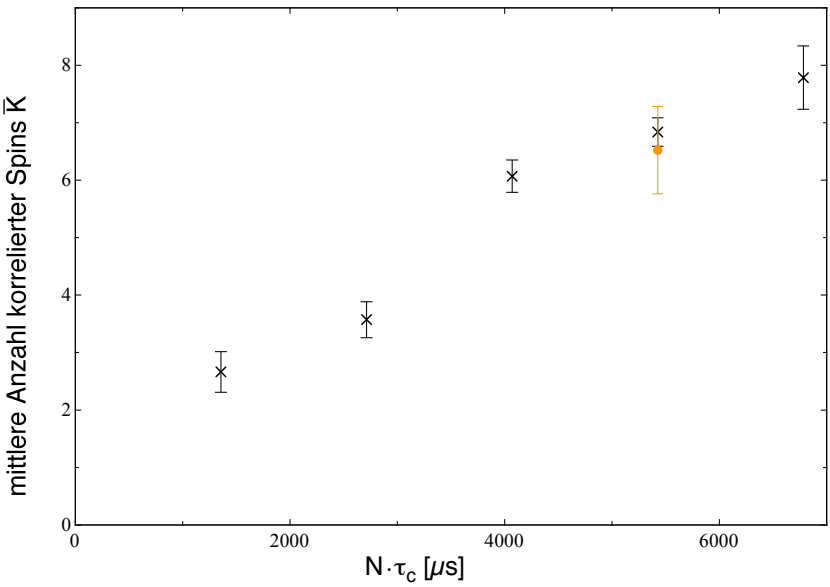


Abb. 4.30: *Mittlere Spinclustergröße in Abhängigkeit der Evolutionszeit unter dem Einfluss von $H^{\pm 2}$. Schwarze Datenpunkte entsprechen den aus PI-Experimenten gewonnenen $\bar{K}$, der orangefarbene dem aus der TPPI-Messung gewonnenen $\bar{K}$.*

Rahmen des Fehlers die gleiche mittlere Spinclustergröße. Allerdings ist der Wert mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet, die aus dem schlechteren Signal-zu-Rauschverhältnis bei großen t_1 resultiert. Aus diesem Grund wurde ansonsten nur das PI-Experiment benutzt, um die mittleren Spinclustergrößen zu bestimmen. Nach $6,8$ *ms* Pumpzeit konnten in der verwendeten Glyzin-Probe mittlere Spinclustergrößen von $\bar{K} = 7,8 \pm 0,6$ angeregt werden.
Eine längere Pumpzeit konnte aufgrund des in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen, durch Pulsfehler bedingten, Signalabfalls nicht sinnvoll genutzt werden. Ein Ansatz zum Anregen größerer Spincluster $\bar{K}$ könnte die Wahl einer längeren Zykluszeit τ_c unter Beachtung der Bedingung (4.10) sein. Die Wahl einer kürzeren Pulslänge $t_{\frac{\pi}{2}}$ bei gleichbleibender Zykluszeit könnte ebenfalls ein effizienteres Pumpverhalten ergeben, da dies dem Ideal der aus δ-Pulsen bestehenden Pulsfolge, die $H^{\pm 2}$ ohne Abweichung erzeugt, näher kommt. Die nur in der Methylen-Gruppe mit ^{13}C angereicherte Glyzin-Probe (s. Bild 4.3) wurde ursprünglich wegen der relativ kleinen chemischen Verschiebung ausgewählt. Da es sich als nötig erwies, diese zu refokussieren, sollte die Verwendung einer vollständig mit ^{13}C angereicherten Glyzin-Probe, bei der durch die kürzeren Abstände zwischen den ^{13}C-Kernen bei gleicher Pumpzeit größere Spincluster anregbar sein sollten, nun ebenfalls möglich sein. Dies gilt natürlich auch für andere ^{13}C an-

gereicherte Probensubstanzen mit größerer Dipol-Dipol-Kopplung aber evtl. auch größeren chemischen Verschiebungen.

4.3.4 Skalierungsverhalten der Dekohärenzraten bei vollständiger heteronuklearer Entkopplung

Zur Untersuchung des Verhaltens der Dekohärenz bei nahezu vollständiger heteronuklearer Entkopplung wurden, analog zum homonuklearen Experiment, mittlere Dekohärenzraten in Abhängigkeit der Pumpzeit bei der maximalen Entkopplungsstärke $\Omega = 1$ gemessen. Abbildung 4.31 zeigt die gemessenen mittleren Dekohärenzraten in Abhängigkeit von $\bar{K}$. Aufgrund

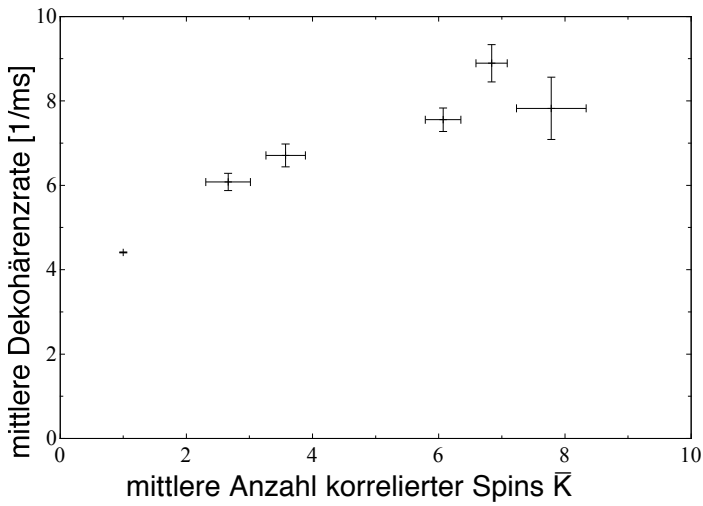


Abb. 4.31: *Mittlere Dekohärenzraten in Abhängigkeit der mittleren Anzahl korrelierter Spins, für den Fall maximaler heteronuklearer Entkopplung.*

der wenigen Datenpunkte, lässt sich das Skalierungsverhalten nicht deutlich erkennen.
Zusätzlich wurde für $N = 4$ Basispumpzykluswiederholungen und maximale Entkopplung das schon erwähnte TPPI-Experiment und ein dreidimensionales Experiment, bei dem (2D)-PI-Experimente für verschiedene t_1-Zeiten aufgenommen wurden, durchgeführt. Beide geben Aufschluss über das Zerfallsverhalten der einzelnen Kohärenzordnungen, bei maximaler Entkopplung.

Vergleich der Dekohärenzraten aus dem TPPI-Experiment und dem 3D-PI-Experiment

Abbildung 4.29 (b) zeigt das im Kontext der mittleren Spinclustergröße $\bar{K}$ bereits besprochene TPPI-Multiquanten-Spektrum. Beim TPPI-Experiment werden die Signalbeiträge der

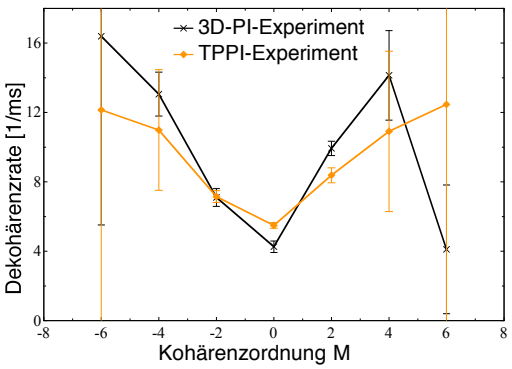


Abb. 4.32: *Individuelle Dekohärenzraten aus dem TPPI-Experiment (orange) und dem 3D-PI-Experiment für* $\Delta\phi = \frac{2\pi}{16}$, $\Omega = 1$ *und* $N = 4$.

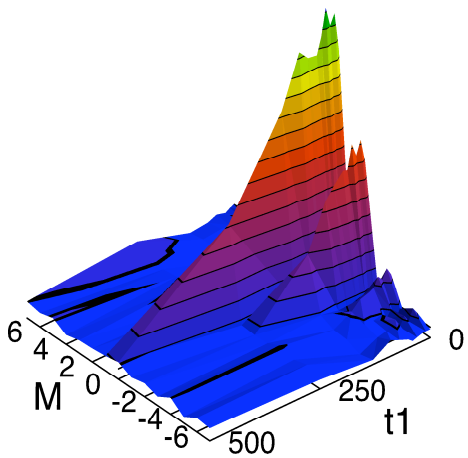


Abb. 4.33: *3D-Multiquanten-Spektrum für* $\Delta\phi = \frac{2\pi}{16}$, $\Omega = 1$ *und* $N = 4$.

einzelnen Kohärenzen im Spektrum durch den inkrementierten Phasenfaktor ϕ getrennt und zusätzlich mit dem Signalzerfall entlang t_1 multipliziert, was im Spektrum einer Faltung mit diesem entspricht (s. Kapitel 2.7.2). Die Breiten der Signale der einzelnen Kohärenzordnungen im Multiquanten-Spektrum geben somit Auskunft über den Zerfall der einzelnen Kohärenzordnungen mit fortschreitendem t_1. Da die vollen 1/e-Breiten

$$(\Delta\nu_i)_{\frac{1}{e}} = \frac{2}{\sqrt{c_i}} \tag{4.13}$$

der angepassten Gaußfunktionen (4.12) im Spektrum gemessen wurden, die Dekohärenzrate aber über den Kehrwert der 1/e-Abfallszeit $t_{\frac{1}{e}} = 1/\sqrt{k} = \Delta t_{\frac{1}{e}}/2$ des Zeit-Signals definiert ist, muss die 1/e-Breite mit Hilfe der Relation

$$\Delta t_{\frac{1}{e}} \cdot \Delta\nu_{\frac{1}{e}} = \frac{4}{\pi} \tag{4.14}$$

umskaliert werden. Somit folgt:

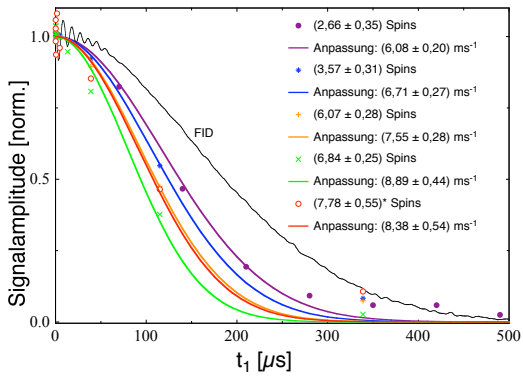
$$\text{Dekohärenzrate} = \frac{\pi}{\sqrt{c_i}}. \tag{4.15}$$

Abbildung 4.32 gibt die so gewonnenen individuellen Dekohärenzraten wieder. Die kleinen Signale der höheren Kohärenzordnungen (speziell $M = \pm 6$) drücken sich in sehr großen Anpassungsfehlern aus.
Beim 3D-PI-Experiment wird der Zerfall der einzelnen Kohärenzordnungen durch die Aufnahme von PI-Multiquanten-Spektren bei aufeinanderfolgenden t_1-Zeiten abgetastet. Die Parameter ϕ und t_1 werden dementsprechend unabhängig variiert. Die dritte Dimension des Datensatzes ist durch t_2 gegeben. Abbildung 4.33 zeigt das ganze 3D-Multiquanten-Spektrum. Deutlich zu sehen ist, dass der Zerfall höherer Kohärenzordnungen schneller ist. Ein Spincluster der Größe K kann nur zum Signal der Kohärenzordnungen $M \leq K$ beitragen. Höhere Kohärenzordnungen haben dementsprechend mehr Beiträge von größeren Spinclustern, welche schneller zerfallen [KS04]. Auch beim 3D-Multiquanten-Spektrum sind die Signale der Ordnungen $M = \pm 6$ sehr klein, sodass die Anpassungsfehler in Abbildung 4.32 sehr groß werden. Der Vergleich der individuellen Dekohärenzraten aus dem TPPI- und dem 3D-Multiquanten-Experiment gibt qualitativ dasselbe Verhalten wieder. Aufgrund der relativ kleinen mittleren Spincluster $\bar{K}$ werden Kohärenzordnungen mit $|M| \geq 4$ nur schwach angeregt, weshalb eine weitere Untersuchung des Dekohärenzverhaltens der individuellen Kohärenzraten nicht durchgeführt wurde.

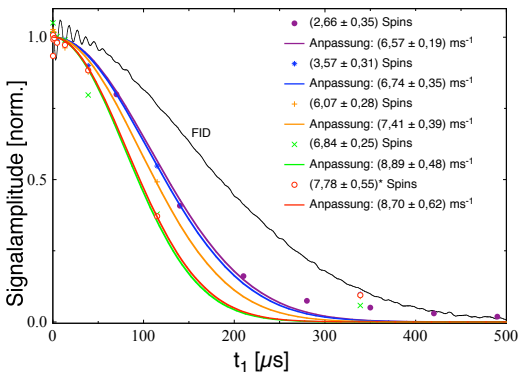
4.3.5 Skalierungsverhalten der mittleren Dekohärenzraten bei variabler heteronuklearer Kopplung

Analog zu den homonuklearen Experimenten wurden mittlere Dekohärenzraten aus den Signalabfällen mit zunehmendem t_1 bestimmt (s. Kapitel 4.2.3). Als zusätzlicher Parameter kommt neben der mittleren Anzahl der korrelierten Spins $\bar{K}$ bzw. der Pumpzeit $N \cdot \tau_c$ die CW-Entkopplungstärke hinzu, die mit dem Skalierungsfaktor Ω variiert wird. Die Abbildungen 4.34 (a) bis (d) und 4.35 (a) bis (d) zeigen den Zerfall des Signals mit zunehmendem t_1 jeweils für $N = 1, ..., 5$ und eine Entkopplungsstärke Ω. Zum Vergleich mit unkorrelierten Spins wurde für jedes Ω der entsprechende FID[8] eingezeichnet. Neben den Datenpunkten sind jeweils gleichfarbig Anpassungen einer Gaußfunktion nach (4.5) eingezeichnet, aus denen die Dekohärenzraten folgen (s. Kapitel 4.2.3). Deutlich ist zu erkennen wie das korrelierte Dekohärenzverhalten für schwächere Entkopplung immer stärker vom unkorrelierten abweicht. Weiter fällt auf, dass der Zerfall für $N = 5$ fast immer langsamer als für $N = 4$ zu sein scheint. Dies lässt sich evtl. auf einen systematischen Fehler zurückführen[9] , wobei die Pumpeffizienz nicht mehr der entsprach, die bei gleicher Präparationsdauer ein $\bar{K} = 7,78 \pm 0,55$ ergab. Hierdurch würde der mittlere Zerfall kleinerer Spincluster gemessen, die entsprechend langsamer zerfallen. Auch die sehr kleinen Signale (s. Abbildung 4.27) bei $N = 4$ und $N = 5$, die damit verbundene Streuung der Datenpunkte und die begrenzte Anzahl der Messpunkte in der t_1-Dimension könnten Gründe für den scheinbar langsameren Zerfall sein. Die Daten zu

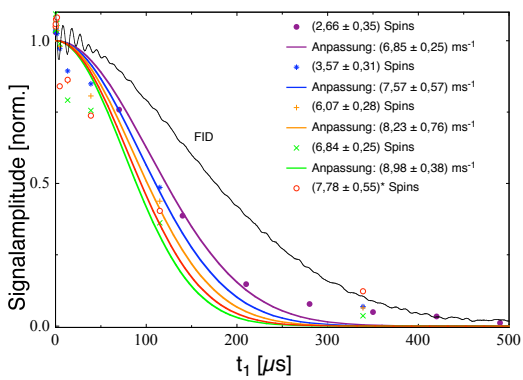
[8] Am Anfang der FIDs sind jeweils Totzeit-Artefakte wie z.B. das Filternachschwingen zu erkennen.
[9] Für $N = 5$ erfolgte die Zerfallsmessung erst 8 Tage nach der Messung des PI-Multiquanten Spektrums, aus dem $\bar{K}$ folgte.



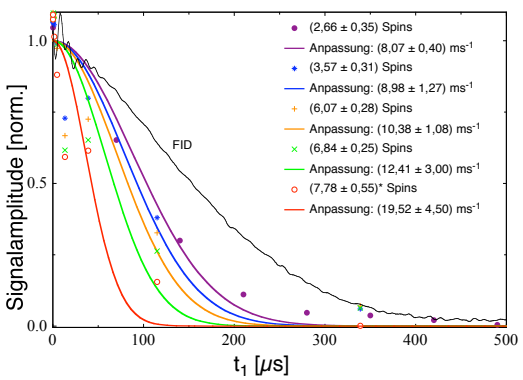
(a) $\Omega = 1,00$



(b) $\Omega = 0,75$



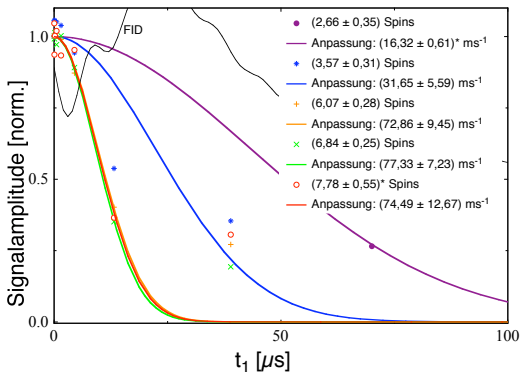
(c) $\Omega = 0,50$



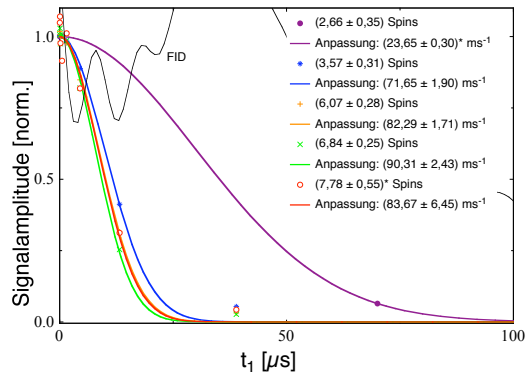
(d) $\Omega = 0,35$

Abb. 4.34: *Signalzerfälle mit t_1 bei verschiedenen Entkopplungsfaktoren Ω. Jeweils dargestellt für alle verwendeten Pumpzeiten (bzw. Spinclustergrößen).*

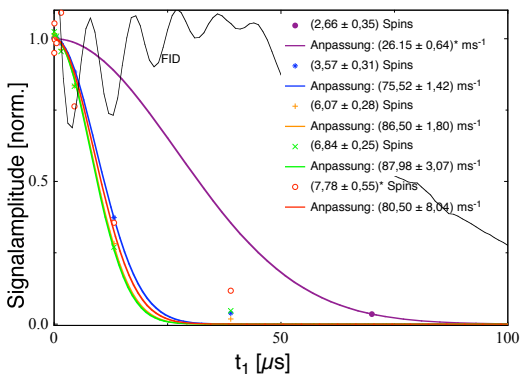
$N = 5$ werden aus Gründen der Vollständigkeit dennoch weiter aufgeführt und werden in den Legenden der Abbildungen mit einem „*“ markiert. Für $N = 1$ wurden zu anderen Zeiten t_1 gemessen als bei $N = 2, ..., 5$. Für $\Omega = 0,2$ bis $\Omega = 0,02$ und $N = 1$ sind nicht mehr ausreichend Datenpunkte für kleine t_1 vorhanden, um den Zerfall äquivalent zu den Messungen mit $N = 2, ..., 5$ zu beschreiben. Die entsprechenden in den Legenden der Abbildungen gezeigten Zerfallsraten sind ebenfalls mit einem „*“ markiert.
Trägt man die gewonnenen mittleren Dekohärenzraten gegen den Skalierungsfaktor Ω der CW-Entkopplung auf, folgt Abbildung 4.36. Die Skalierung der Entkopplung über Ω ist nach



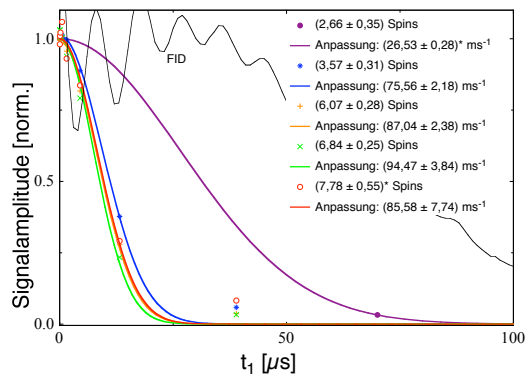
(a) $\Omega = 0,20$



(b) $\Omega = 0,10$



(c) $\Omega = 0,05$



(d) $\Omega = 0,02$

Abb. 4.35: *Signalzerfälle mit t_1 bei verschiedenen Entkopplungsfaktoren Ω. Jeweils dargestellt für alle verwendeten Pumpzeiten (bzw. Spinclustergrößen).*

Abbildung 4.23 in etwa linear in der $^1H - B_1$-Feldstärke. Da die Dekohärenzraten über die inverse 1/e-Zerfallszeit definiert wurden, kann eine angepasste Skalierung der Entkopplungsachse über die inversen Halbwertsbreiten der zum jeweiligen Entkopplungsfaktor Ω gehörenden FIDs gewonnen werden. Abbildung 4.37 zeigt zur Veranschaulichung die Abhängigkeit der inversen Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ vom Skalierungsfaktor Ω. Die Halbwertsbreiten wurden in guter Näherung durch Anpassungen von Gaußfunktionen an die Fouriertransformierten der FIDs aus den Abbildungen 4.34 bis 4.35 gewonnen. Das nichtlineare Verhalten mit Ω bzw. dem $^1H - B_1$-Feld legt eine Skalierung der Entkopplungsachse mit der inversen Halbwertsbreite

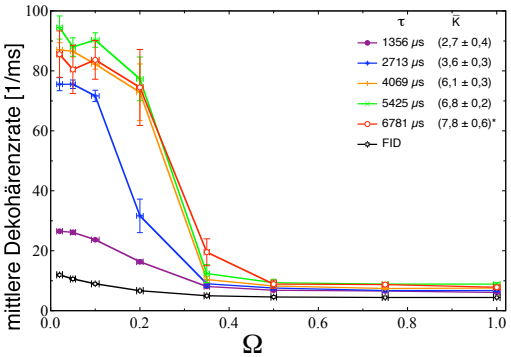


Abb. 4.36: *Mittlere Dekohärenzraten in Abhängigkeit des Skalierungsfaktors Ω und der mittleren Spinclustergröße $\bar{K}$. Datenpunkte gleicher Pumpzeit τ sind verbunden.*

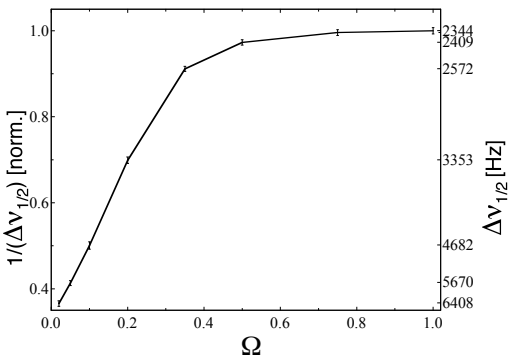


Abb. 4.37: *Abhängigkeit der inversen Halbwertsbreiten $1/\Delta\nu_{1/2}$ vom Skalierungsfaktor Ω.*

$\Delta\nu_{1/2}$ der FIDs als natürlichen Entkopplungsgrad nahe. Bei Wahl dieser Skalierung sollten die Dekohärenzraten der unkorrelierten Spins (FIDs) nach Beziehung (4.14) ein lineares Verhalten mit der Entkopplung zeigen. Abbildung 4.38 zeigt das Skalierungsverhalten der mittleren Dekohärenzraten in Abhängigkeit der mit $1/\Delta\nu_{1/2}$ skalierten Entkopplung. Die Dekohärenzraten des unkorrelierten Zerfalls geben in guter Näherung[10] ein lineares Verhalten wieder. Wesentlich deutlicher tritt nun das zum unkorrelierten Fall unterschiedliche Dekohärenzverhalten der korrelierten Spincluster hervor. So scheinen größere Spincluster wesentlich empfindlicher auf eine stärkere Kopplung an die Umgebung zu reagieren, was sich in einem zunächst rapiden Anstieg der Dekohärenzraten bei nachlassender Entkopplung ($1/\Delta\nu_{1/2}$=1 bis ca. 0,7) zeigt. Wird die Entkopplung weiter verringert, nehmen die Dekohärenzraten scheinbar nicht weiter zu.

[10] Eine geringe Abweichung ist zu erwarten, da die Linienform und damit die hier zur Beschreibung der Entkopplungsstärke benutzte Halbwertsbreite nur näherungsweise (vgl. Abbildung 4.6) durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann. Weiter treten speziell bei geringen Entkopplungen durch den größer werdenden Einfluss der Totzeit bedingte Artefakte in den FID-Spektren auf.

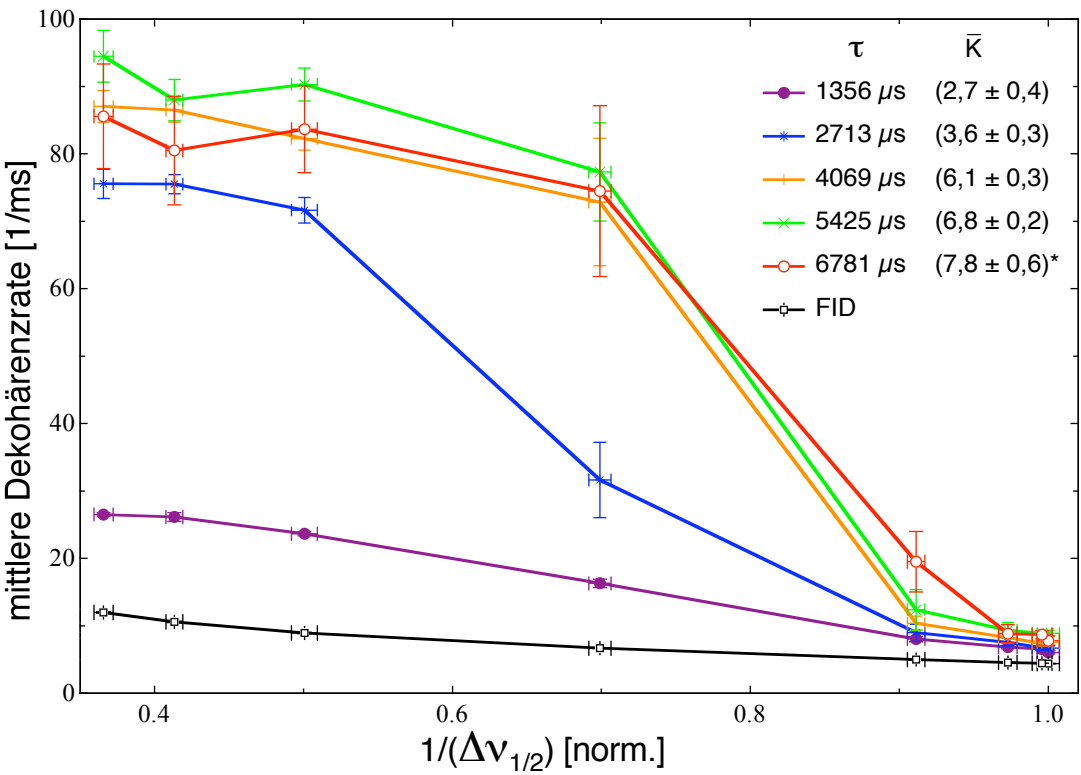


Abb. 4.38: *Mittlere Dekohärenzraten in Abhängigkeit der mit $1/\Delta\nu_{1/2}$ skalierten Entkopplung für verschiedene mittlere Spinclustergröße $\bar{K}$. Datenpunkte gleicher Pumpzeit τ sind verbunden.*

5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau und insbesondere dem statischen Doppelresonanzprobenkopf wurden erfolgreich Multipuls-NMR-Experimente sowohl an homo- als auch an heteronuklearen Spinsystemen durchgeführt. Speziell die zuletzt beschriebenen heteronuklearen Experimente stellten aufgrund der vielen nötigen Vorbereitungen und der geringen Erfolgsaussichten eine Herausforderung dar.
In Adamantan wurden die mittleren Dekohärenzraten von Spinclustern bestehend aus bis zu 1200 korrelierten ^1H-Kernspins gemessen. Dabei konnte das Skalierungsverhalten der Dekohärenz in Adamantan aus anderen experimentellen sowie theoretischen Arbeiten ([KS04], [FF05]) verifiziert werden.
Es gelang in Glyzin Multispin- /Multiquanten-Kohärenzen zwischen ^{13}C-Kernen anzuregen und ihre Dekohärenzraten zu messen. Dabei konnte die Skalierung der Dekohärenz im ^{13}C-Kernspinsystem in Abhängigkeit der heteronuklearen Kopplung an das ^1H-Kernspinsystem untersucht werden.

Das vorgestellte heteronukleare Experiment bietet einige Weiterentwicklungsmöglichkeiten. Im CP-Teil des Experiments (s. Abbildung 4.18, Seite 76) könnte durch Verwendung einer adiabatischen Passage durch die Hartmann-Hahn-Bedingung [HMK$^+$94] ein größeres ^{13}C-Signal der verwendeten Probe erreicht werden.
Es bietet sich eine Modifikation der angepassten heteronuklearen Basispumpsequenz bezüglich der Abstände zwischen den Pulsen an, die bis jetzt starr an die benutzte Pulslänge gekoppelt sind. Durch die dann von der Pulslänge unabhängige Wahl der Pulsabstände kann die Effizienz der Pulsfolge in Bezug auf die Refokussierung der chemischen Verschiebung und der Pumpeffizienz optimiert werden.
Um bei der Auswertung der Multiquanten-Spektren relativ kleiner Spincluster mehr Datenpunkte nutzen zu können, kann man für die Präparation evtl. einen Ein-Quanten-Hamiltonoperator [SLBP87] benutzten, der auch die ungeraden Kohärenzordnungen angeregt.
Durch die, wie sich herausstellte, nötige Refokussierung der chemischen Verschiebung ist es nun auch möglich, Festkörper-Proben zu verwenden, die eine große chemische Verschiebung haben. Verfügen diese dann auch über größere dipolare Kopplungskonstanten, könnten größere Spincluster erreicht werden. Gelingt dies, bieten sich 3D-PI-Multiquanten-Experimente an, um Daten über die individuellen Dekohärenzraten bei verschiedenen Entkopplungsgraden aufzunehmen.
Das Experiment kann bezüglich der verwendeten Entkopplungs-Methode modifiziert werden. Auch Multipuls-Techniken für heteronukleare Entkopplung kommen in Frage.

Literaturverzeichnis

[Abr94] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism.* The International Series of Monographs on Physics. Oxford Science Puplications, 1994.

[AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics.* Saunders College, 1976.

[AT99] O. N. Antzutkin and R. Tycko. High-order multiple quantum exitation in ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy of organic solids. *Journal of Chemical Physics*, 110(6):2749–2752, 1999.

[BLE81] D. P. Burum, M. Linder, and R. R. Ernst. A new "Tune-Up" NMR pulse cycle for minimizing and characterizing phase transients. *Journal of Magnetic Resonance*, 43:463–471, 1981.

[BMGP85] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines. Multiple-quantum dynamics in solid state NMR. *Journal of Chemical Physics*, 83(5):2015–2025, 1985.

[Bov69] Frank A. Bovey. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* Academic Press, 1969.

[BRTV97] G. Buntkowsky, E. Roessler, M. Taupitz, and H. M. Vieth. Adamantane as probe for studies of spin clustering with multiple quantum NMR. *Journal of Physical Chemistry*, 101:67–75, 1997.

[CHW76] V. R. Cross, R. K. Hester, and J. S. Waugh. Single coil probe with transmission-line tuning for nuclear magnetic double resonance. *Review of Scientific Instruments*, 47(12):1486–1488, 1976.

[DeM71] D. DeMaw. *The Radio Amateur's Handbook.* The American Radio Relay League, 1971.

[DIE81] F. David Doty, Ruth R. Inners, and Paul D. Ellis. A multinuclear double-tuned probe for application with solids or liquids utilizing lumped tuning elements. *Journal of Magnetic Resonance*, 43:399–416, 1981.

[DiV00] D. P. DiVincenzo. The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte in der Physik*, 48:771–783, 2000.

[Dot96a] F. David Doty. Probe design & construction. In David M. Grant, editor, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 6, pages 3735–3762. Wiley, 1996.

[Dot96b] F. David Doty. Solid state probe design. In David M. Grant, editor, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 7, pages 4475–4485. Wiley, 1996.

[DPS+78] G. Dorbny, A. Pines, S. Sinton, D. P. Weitekamp, and D. Wemmer. Fourier transform multiple quantum nuclear magnetic resonance. *Faraday Soc.*, pages 49–55, 1978.

[EBW87] R. E. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Oxford University Press, 1987.

[Emi85] S. Emid. Ultra high resolution multiple quantum spectroscopy in solids. *Physica B*, 128:79–80, 1985.

[Eng96] F. Engelke. Cross polarization in rotating solids: Spin $\frac{1}{2}$ nuclei. In David M. Grant, editor, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 3, pages 1529–1534. Wiley, 1996.

[FF05] A. Fedorov and L. Fedichkin. Collective decoherence of nuclear spin clusters. arXiv: quant-ph/0502178, 2005.

[FR81] E. Fukushima and S. B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*. Addison-Wesley, 1981.

[GD85] B. C. Gerstein and C. R. Dybowski. *Transient Techniques in NMR of Solids*. Academic Press, 1985.

[Gle96] K. K. Gleason. Multiple quantum NMR in solids. In David M. Grant, editor, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 5, pages 3163–3172. Wiley, 1996.

[Hae76] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids*. Academic Press, 1976.

[HH62] S. R. Hartmann and E. L. Hahn. Nuclear double resonance in the rotating frame. *Physical Review*, 128(5):2042–2053, 1962.

[HH86] Paul Horowitz and Winfield Hill. *The art of electronics*. Cambridge University Press, 1986.

[HMK+94] S. Hediger, B. H. Meier, N. D. Kurur, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst. NMR cross polarisation by adiabatic passage throug the Hartmann-Hahn condition (APHH). *Chemical Physics Letters*, 223:283–288, 1994.

[IH82] S. Idiziak and U. Haeberlen. Design and construction of a high homogeneity rf coil for solid-state multiple-pulse NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 50:281–288, 1982.

[KS04] H. G. Krojanski and D. Suter. Scaling of decoherence in wide NMR quantum registers. *Physical Review Letters*, 93:090501, 2004.

[KSW00] R. Kories and H. Schmidt-Walter. *Taschenbuch der Elektronik*. Verlag Harri Deutsch, 2000.

[Lac91] S. Lacelle. On the growth of multiple spin coherences in NMR of solids. *Advances in Magnetic Resonance*, 16:173–263, 1991.

[Lac96] S. Lacelle. Multiple quantum coherences in extended dipolar coupled spin networks. In David M. Grant, editor, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, volume 5. Wiley, 1996.

[Meh76] M. Mehring. *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*. Springer-Verlag, 1976.

[MS03] C. S. Maierle and D. Suter. Size scaling of decoherence rates. In G. Leuchs and Thomas Beth, editors, *Quantum information processing*, pages 121–130. Wiley-VCH, 2003.

[MWWP84] J. B. Murdoch, W. S. Warren, D. P. Weitekamp, and A. Pines. Computer simulations of multiple-quantum NMR experiments. I. Nonselective excitation. *Journal of Magnetic Resonance*, 60:205–235, 1984.

[Ros92] A. Rost. *Grundlagen der Elektronik*. Akademischer Verlag, 1992.

[SBLP88] D. N. Shykind, J. Baum, S.-B. Liu, and A. Pines. Phase-incremented multiple-quantum NMR experiments. *Journal of Magnetic Resonance*, 76:149–154, 1988.

[Sch98] F. Schwabl. *Quantenmechanik*, volume I. Springer, 1998.

[SLBP87] D. Suter, S. B. Liu, J. Baum, and A. Pines. Multiple quantum NMR excitation with a one-quantum hamiltonian. *Chemical Physics*, 114:103–109, 1987.

[Sli89] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, 1989.

[SRS94] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR And Polymers*. Academic Press, 1994.

[Tay04] Robert E. Taylor. ^{13}C CP/MAS: Application to glycine. *Concepts in Magnetic Resonance A*, 22(2):79–89, 2004.

[VSB+01] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood, and I. L. Chuang. Experimetal realization of shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 414:883–887, 2001.

[WE78] A. Wokaun and R. R. Ernst. The use of multiple quantum transitions for relaxation studies in coupled spin systems. *Molecular Physics*, 36(2):317–341, 1978.

A Anhang

A.1 Tabellen zum 300 MHz-Spektrometer

Eigenschaften der Master-Clock

Kurzzeitstabilität (1 sec)	Genauigkeit freilaufend (24 h)	Genauigkeit GPS synchron (24 h gemittelt)	Temperaturdrift freilaufend (-20...70°C)	Phasenrauschen
$\pm 2 \cdot 10^{-10}$	$\pm 1.5 \cdot 10^{-9}$	$\pm 5 \cdot 10^{-12}$	$\pm 5 \cdot 10^{-8}$	$75 - 140 \frac{dBc}{Hz}$

Tab. A.1: *Daten zur Stabilität der Master-Clock*

Leistungsdaten der Sender Endstufen

Verstärker	Bandbreite	Pulsleistung	CW-Leistung	Verstärkung	max. Eingangspegel	max. refl. Leistung[1]
LPPA 3004	70-305 MHz	400 W	100 W	58±4,5 dB	0 dBm	20%
LPPA 13010	10-130 MHz	1000 W	100 W	63±3 dB	0 dBm	10%

Tab. A.2: *Daten der Endstufen*

Daten zu den Vorverstärkern der Empfänger

Bauteilart							
Nr.	Herst.	Bez.	Eigenschaften				
Verstärker			Δf	gain[2]	noise fig.	max. in[3]	max. out[4]
1	Miteq	AU-1114	10-500 MHz	30 dB	< 1,5 dB	30 dBm	8 dBm
2	Miteq	AU-1448	10-400 MHz	50 dB	< 1,3 dB	30 dBm	10 dBm

Tab. A.3: *Vorverstärkerdaten*

[1] Maximale reflektierte Leistung, vor welcher der Verstärker elektronisch geschützt wird.
[2] Herstellerangaben
[3] Maximale CW-Leistung vor Zerstörung.
[4] 1 dB compression

Eigenschaften der Bauteile der Modulatoren und der Demodulatoren

Bauteilart								
Nr.	Herst.	Bez.	Eigenschaften					
Leistungsteiler			Δf		ΔAmplitude		ΔPhase	ins. loss[5]
1	M-C[6]	PSCQ-2-400	250-400 MHz		$< 1{,}5$ dB		$< 4^\circ$	< 0.9 dB
4	M-C	ZMSC-2-1	0,1-400 MHz		$< 0{,}3$ dB		$< 4^\circ$	< 1 dB
Frequenz Mischer			Δf		maximum input[7]			conv. loss
			LO/RF	IF	LO	IF	RF	
2, 3	M-C	ZLW-1	0,5-500 MHz	DC-500 MHz	7 dBm	-	< 1 dBm	$< 8{,}5$ dB
Verstärker			Δf		gain	noise fig.	max. in[8]	max. out[9]
3	M-C	ZFL-500HLN	10-500 MHz		19 dB	typ. 3.8 dB	15 dBm	16 dBm
Abschwächer			Δf		Abschwächung[10]		SWR	ins. loss
7, 11	M-C	ZSAT-31R5	10-1000 MHz		max. 31,5 dB		$< 1{,}7$	< 7 dB
Bandpass-Filter			ω_0	$\omega_0 \pm 10MHz$[11]	average power		SWR	ins. loss
8	NMR-S.[12]	BP 300	300 MHz	> 12 dB	17 dBm		$< 1{,}2$	< 9 dB[13]
Schalter			Δf	in-out iso.	max. in	rise/fall[14]	switch[15]	ins. loss
6, 10	M-C	ZASWA-2-50	DC-5 GHz	> 75 dB	24 dBm	typ. 5 ns	typ. 10 ns	$< 2{,}5$ dB

Tab. A.4: *Verwendete Bauteile im X- und* [1]*H-Modulator. Die Bauteil-Nummern beziehen sich auf die Abbildungen 3.7 (nur X-Modulator, rot umrandet) (Seite 40) und 3.3 (Seite 33).*

[5] Insertion bzw. conversion loss. Angegeben ist, wie bei allen Größenbegrenzungen der Tabellen, der schlechteste Wert im interessierenden Frequenzbereich. Die typischen Werte liegen unter diesen.

[6] Mini-Circuits

[7] 1 dB compression

[8] Maximaler input vor Zerstörung.

[9] 1 dB compression

[10] Abschwächung über insertion loss.

[11] Abschwächung gegenüber ω_0.

[12] NMR-Service

[13] Dieser hohe Verlust stört hier nicht. Durch die gewählten Eingangspegel ist hier eine Dämpfung von etwa 9 dB erforderlich, um am Ausgang des Modulators maximal 0 dBm zu erhalten.

[14] Die Anstiegszeit ist durch einen Signalanstieg von 10-90% des maximalen Signal-Pegels definiert. Analoges gilt für die Abstiegszeit. Die vom Hersteller angegebenen maximal Werte sind hier 15 ns.

[15] Die Schaltzeit ist als Zeit zwischen Erreichen von 50% des maximalen TTL-Steuersignals und 90% bzw. 10% des maximalen Signalpegels definiert. Der vom Hersteller angegebene maximale Wert ist hier 10 ns.

Bauteilart								
Nr.	Herst.	Bez.	Eigenschaften					
Leistungsteiler			Δf		ΔAmplitude		ΔPhase	ins. loss
1, 6, 7	M-C	ZMSC-2-1	0,1-400 MHz		$< 0{,}3$ dB		$< 4^\circ$	< 1 dB
Frequenz-Mischer			Δf		maximum input[16]			conv. loss
4	M-C	ZAD-1	LO/RF	IF	LO	IF	RF	$< 8{,}5$ dB
			0,5-500 MHz	DC-500 MHz	7 dBm	-	< 1 dBm	
9, 10	M-C	ZLW-1	LO/RF	IF	LO	IF	RF	$< 8{,}5$ dB
			0,5-500 MHz	DC-500 MHz	7 dBm	-	< 1 dBm	
Abschwächer			Δf		Abschwächung		SWR	ins. loss
3	JFW	50DR-001	DC-1 GHz		max. 110 dB		$< 1{,}4$	$< 0{,}5$ dB
Filter			Δf	stop > 20 dB	typ. SWR			ins. loss
5	M-C	BBP-10,7	9,5-11,5 MHz	$< 7{,}5$ MHz $\wedge > 15$ MHz	pass	stop		$< 1{,}5$ dB
					1,7	16		
12, 13	M-C	BLP-1,9	DC-1,9 MHz	$> 3{,}4$ MHz	pass	stop		< 1 dB
					1.7	18		
Schalter			Δf	in-out iso.	max. in	rise/fall[17]	switch[18]	ins. loss
2	M-C	ZYSWA-2-50	DC-5 GHz	> 38 dB	20 dBm	typ. 6 ns	typ. 20 ns	< 1.9 dB
Verstärker			Δf		gain		max. in	max. out
11	Uni-Do.[19]	NF-Verstärker	max. 0-4,3 MHz[20]		max. 50 dB		-17 dBm	23 V_{pp} [21]

Tab. A.5: *Im ^{1}H-Demodulator verwendete Bauteile. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 3.6 (Seite 38).*

[16] 1 dB compression

[17] Die Anstiegszeit ist durch einen Signalanstieg von 10-90% des maximalen Signal-Pegels definiert. Analoges gilt für die Abstiegszeit. Die vom Hersteller angegebenen maximalen Werte betragen hier 12 ns.

[18] Die Schaltzeit ist als Zeit zwischen Erreichen von 50% des maximalen TTL-Steuersignals und 90% bzw. 10% des maximalen Signalpegels definiert. Der vom Hersteller angegebene maximale Wert beträgt hier 40 ns.

[19] Die angegebenen Daten beziehen sich auf die komplette NF-Sektion, also einschließlich Tiefpassfilter.

[20] Die Sektion verfügt über einen in sechs Stufen verstellbaren Tiefpass. Angegeben ist die maximale Bandbreite der NF-Sektion, gemessen am 3 dB-Grenzpunkt des Frequenzgangs.

[21] an 1MΩ

Bauteilart							
Nr.	Herst.	Bez.	Eigenschaften				
Leistungsteiler			Δf		ΔAmplitude	ΔPhase	ins. loss
3, 4	M-C	ZMSC-2-1	0,1-400 MHz		$< 0{,}3$ dB	$< 4°$	< 1 dB
Frequenz-Mischer			Δf		maximum input		conv. loss
			LO/RF	IF	LO	IF	RF	
5, 6	M-C	ZLW-1	0,5-500 MHz	DC-500 MHz	7 dBm	-	< 1 dBm	$< 8{,}5$ dB
Abschwächer			Δf		Abschwächung	SWR	ins. loss
1	JFW	50DR-001	DC-1 GHz		max. 110 dB	$< 1{,}4$	$< 0{,}5$ dB
Filter			Δf	stop > 20 dB	typ. SWR		ins. loss
					pass	stop	
7, 8	M-C	BLP-1,9	DC-1,9 MHz	$> 3{,}4$ MHz	1,7	18	< 1 dB
Schalter			Δf	in-out iso.	max. input	rise/fall	switching	ins. loss
2	M-C	ZYSWA-2-50	DC-5 GHz	> 38 dB	20 dBm	typ. 6 ns	typ. 20 ns	$< 1{,}9$ dB
Verstärker			Δf		gain		max. in	max. out
9	Uni-Do.[22]	NF-Verstärker	max. 0-1 MHz		max. 60 dB		-17 dBm	23 V_{pp} [23]

Tab. A.6: *Im X-Demodulator verwendete Bauteile. Die Nummerierung der Bauteile nimmt Bezug auf Abbildung 3.7 (Seite 40).*

[22] Die angegebenen Daten beziehen sich auf die komplette NF-Sektion, also einschließlich Tiefpassfilter.
[23] an 1 MΩ

A.2 Bauteile des statischen Doppelresonanzprobenkopfs

Bauteil	Hersteller	Bezeichnung	Kapazität	Arbeitsspannung	max. Spannung
1 pF	ATC	1R0	1 pF	2,5 kV	6,2 kV
8,2 pF	ATC	8R2	8,2 pF	2,5 kV	6,2 kV
39 pF	ATC	390	39 pF	7,2 kV	18 kV
C_M	Polyflon	RP-VC-10-6	0,8 - 10 pF	3 kV	6 kV
C_{TC}	Voltronics	NMNT-10-12	2 - 10 pF	6 kV	12 kV
C_{TH}	Selbstbau	kurze Ausführung	4 - 7 pF	90 kV [24]	100 kV [25]

Bauteil	ϕ Draht	Draht	Wicklungen	Länge	ϕ Spule
L_0	d = 1,5 mm	versilberter Kupferdraht	n = 7,5	l = 20 mm	D = 5 mm
L_1	d = 1,5 mm	versilberter Kupferdraht	n = 5,5	l = 15 mm	D = 10 mm
L_2	d = 1,5 mm	versilberter Kupferdraht	n = 2,5	l = 7 mm	D = 10 mm
L_M	d = 1,0 mm	lackierter Kupferdraht	n = 3,5	l = 5 mm	D = 9 mm

Temperatursensor				
Hersteller	Bezeichnung	Messbereich	Messwiderstand	
Sensycon	PT-100 GR 2105	$-50\,°C - 400\,°C$	$\vartheta \in [-200\,°C - 0\,°C]$	
			$R_t = R_0\left[1 + A\cdot\vartheta + B\cdot\vartheta^2 + C\,(\vartheta - 100\,°C)\cdot\vartheta^3\right]$	
			$\vartheta \in [0\,°C - 800\,°C]$	
			$R_t = R_0\left[1 + A\cdot\vartheta + B\cdot\vartheta^2\right]$	
$A = 3,908\cdot10^{-3}\,°C^{-1}$		$B = -5,775\cdot10^{-7}\,°C^{-2}$		$C = -4,183\cdot10^{-12}\,°C^{-4}$

Tab. A.7: *Daten der verwendeten Kondensatoren und Spulen in Bezug auf den, in Abbildung 3.12 (Seite 45) dargestellten, statischen Doppelresonanzprobenkopf.*

[24] Abschätzung nach Datenblatt von DuPont für PTFE, http://www.dupont.com/teflon/coatings/typical_props.html

[25] Abschätzung nach dem Lieferanten-Datenblatt (ThyssenKrupp Schulte) für PTFE, nach DIN 53481.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zu dem Gelingen meiner Diplomarbeit aktiv und passiv beigetragen haben.

Prof. Dr. Dieter Suter für die Ermöglichung dieser Arbeit und seine Hilfsbereitschaft.

Hans Georg Krojanski für seine gute Betreuung und seine Geduld beim Diskutieren der vielen Fragen, deren Antworten mich stets weiter brachten.

Allen Diplomanden, Doktorandinnen, Doktoranden und Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentelle Physik III für das freundliche Klima und die vielen Aufmunterungen während meiner Arbeit.

Den Werkstätten und dem Konstruktionsbüro für die gute Zusammenarbeit.

Nicole Preißner, die immer für mich da war und mich daran erinnerte das ich ein Zuhause habe.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten.

Marko Lovrić